普通高中课程标准实验教科书

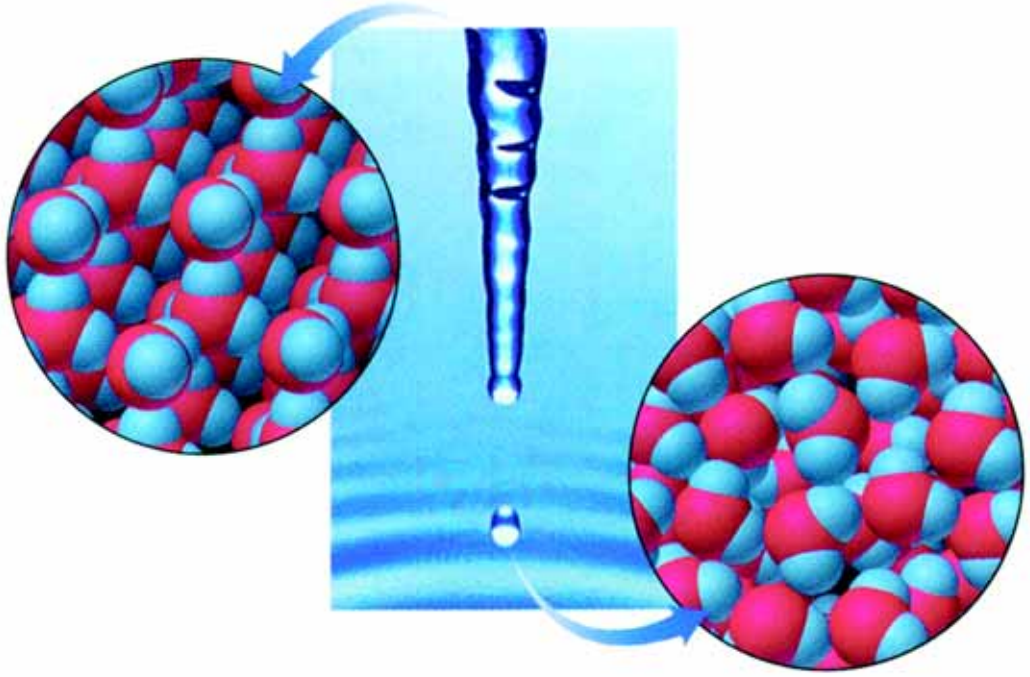
化学

物质结构与性质（选修）

北京师范大学国家基础教育课程标准实验教材总编委会组编

全套教材主编　王　磊　陈光巨

本册教材主编　陈光巨　王　磊　王明召



山东科学技术出版社

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

责任编辑　刘宗寅　何慧颖　郑淑娟　邱赛琳
封面设计　史速建　董小眉

著作权所有・请勿擅自用本书制作各类出版物・违者必究
如有编校及印装质量等问题，请与山东科学技术出版社联系
联系人：何慧颖　　电话：（0531）82098082

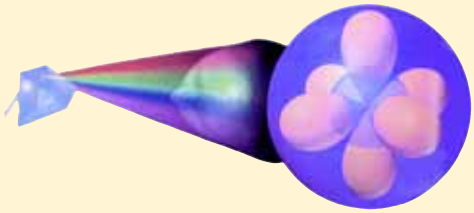


致同学们

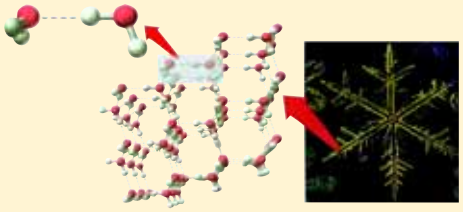
欢迎同学们选修物质结构与性质课程模块。物质结构理论是现代化学的重要组成部分，也是医学科学、生命科学、材料科学、环境科学、能源科学、信息科学的重要基础。它揭示了物质构成的奥秘、物质结构与性质的关系，有助于人们理解物质变化的本质，预测物质的性质，进行分子设计和研究反应规律。

本教材力求突出有关物质结构的基本概念、基础理论和思想方法，并将它们与同学们已有的化学知识和生活经验联系起来，增进大家对化学科学的认识，培养大家科学的思维方法和习惯，发展大家运用化学知识分析和解决问题的能力。

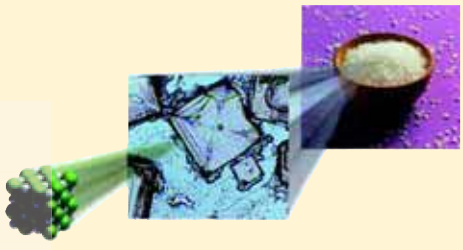
本教材从“原子结构”“化学键与分子间作用力”和“物质的聚集状态与物质性质”三个层次引导同学们探讨物质构成的奥秘。



第1章：由原子光谱的实验事实引出问题，特别是通过氢原子线状光谱的事实引出玻尔模型；基于复杂的光谱现象，介绍了原子轨道和电子云概念，建立量子力学的原子结构模型；通过活动探究学习基态原子核外电子排布的原则，揭示元素周期表的成因以及原子半径规律性变化的原因，进而阐述元素性质如电离能和电负性的周期性变化规律。



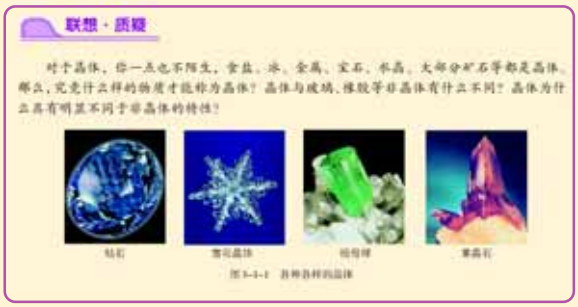
第2章：在化学必修课程基础上认识共价键的本质，了解共价键的类型和特征；利用共价键的杂化轨道理论阐述共价键与分子构型的关系，探讨分子构型与分子性质的关系；进一步建立离子键、配位键和金属键模型；介绍分子间作用力及其对物质性质的影响。

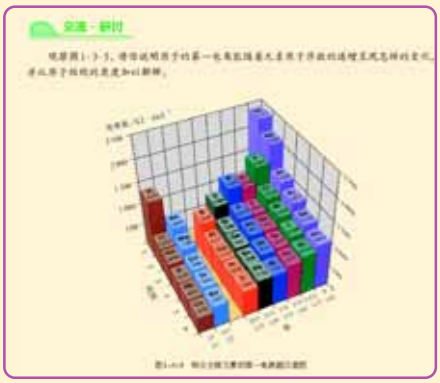


第3章：研究晶体这种重要的物质聚集状态，建立对晶体结构的堆积模型和晶胞的认识，在此基础上分别介绍了金属晶体、离子晶体、原子晶体和分子晶体；同时以参考阅读的方式介绍了几类其他聚集状态的物质，如非晶体、液晶、纳米材料、等离子体等。

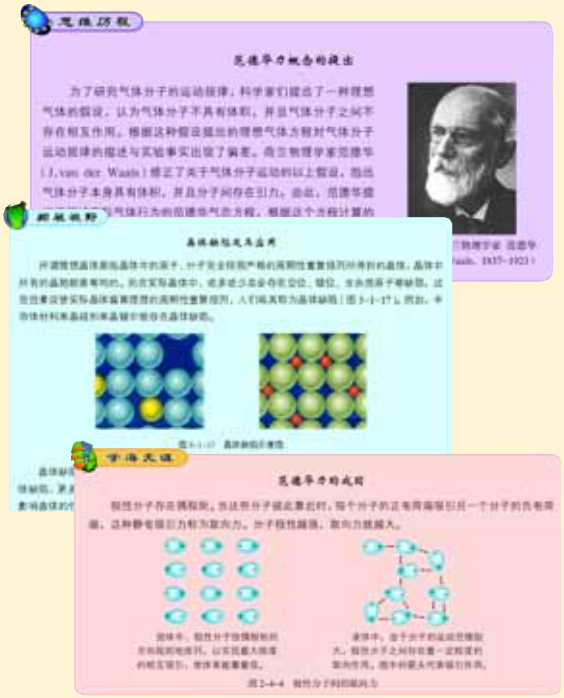
山东出版
SHANDONG PUBLISHING

本教材对新知识的引入大都从“联想 · 质疑”开始。这个栏目运用实景图片和有趣的问题营造有意义的学习情境，鼓励同学们联想已有的经验和熟悉的事物、现象，从中发现问题，明确学习方向。在新知识的学习阶段，除了组织大家进行“观察 · 思考”“活动 · 探究”外，特别强调“交流 · 研讨”，可以说这些是进行探究学习的重要方式。





本教材还设置了内容丰富、多层次的资料性栏目，引导同学们高观点、大视野、多角度地认识物质结构与性质的关系。例如，“身边的化学”“身体里的化学”“化学与技术”和“资料在线”侧重体现物质结构研究与技术进步的相互影响，以及它们在生活实践和生命科学领域中的重要应用。



“思维历程”是本教材的特色栏目。通过这个栏目，同学们可以了解一些重要的物质结构理论思想是如何提出、如何发展、又是如何被实验证明的，这对于培养大家的思维能力具有重要价值。

“追根寻源”“拓展视野”和“学海无涯”引导对物质结构特别感兴趣的同学从更深的层面上、在更广的视野中分析问题，了解物质结构理论的发展历程。这些内容会在大学中进一步学习，在高中阶段不作为基本要求。

同学们在学习本模块教材时，要注意以下几点：①体会研究物质结构的基本思想方法，主动运用模型方法分析问题和解决问题；②了解宏观与微观相结合的思维方式，善于将宏观现象和事实、微观模型和描述等多重表征统一起来；③重视建构不同知识之间、理论与事实之间、新旧经验之间的联系；④注意科学认识的阶段性和发展性，对问题的认识不要绝对化。

我们相信，同学们如果能将课内在教师指导下基于讨论和探究的学习与课外自主阅读教材的学习有机地结合起来，一定会取得很好的学习效果。希望本教材能够激发同学们探索物质结构奥秘的兴趣，成为大家认识物质结构、学习理论化学的好帮手。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

目录 CONTENTS

第 1 章　原子结构

第 1 节　原子结构模型 …… 2

第 2 节　原子结构与元素周期表 …… 10

第 3 节　原子结构与元素性质 …… 21

本章自我评价 …… 28

第 2 章　化学键与分子间作用力

第 1 节　共价键模型 …… 31

第 2 节　共价键与分子的空间构型 …… 39

第 3 节　离子键、配位键与金属键 …… 49

第 4 节　分子间作用力与物质性质 …… 57

本章自我评价 …… 65

第 3 章　物质的聚集状态与物质性质

第 1 节　认识晶体 …… 68

第 2 节　金属晶体与离子晶体 …… 77

第 3 节　原子晶体与分子晶体 …… 84

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

CONTENTS

第 4 节　几类其他聚集状态的物质 …… 92

本章自我评价 …… 100

附　录

1. 一些常用的物理常数 …… 101

2. 某些共价键的键能 …… 101

3. 某些共价键的键长 …… 102

4. 各章节主要术语的中英文对照 …… 103

元素周期表

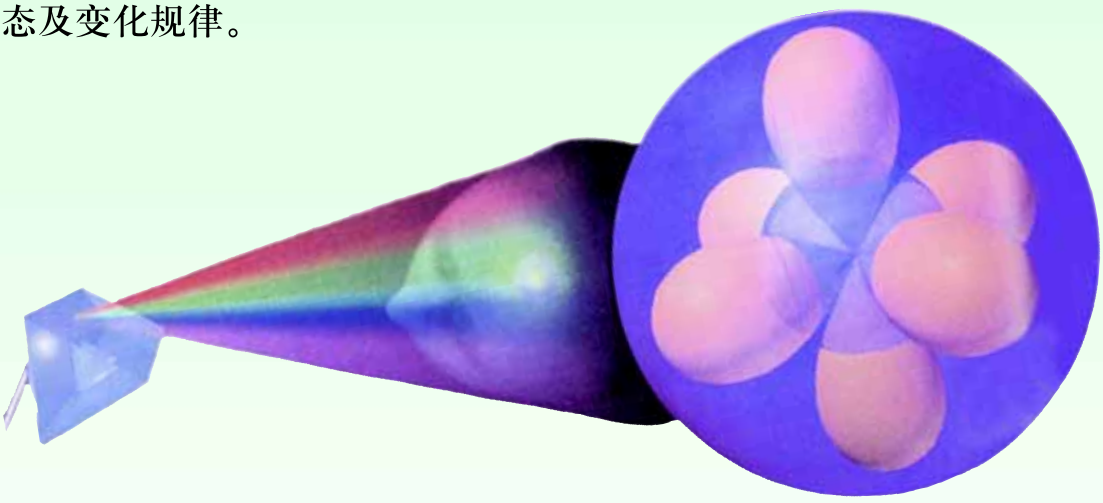
山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第1章

原子结构

经过初中化学课程和高中化学必修课程的学习，你对原子结构的知识已有了初步了解。那么，你是否进一步思考过：宏观物体的运动与微观粒子的运动有什么区别？原子核外电子的运动状态应当如何描述？元素的性质与原子结构究竟有什么关系？随着原子序数的递增，元素的哪些性质呈现周期性变化？

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质、变化、制备和应用的自然科学。显然，关于原子结构的知识是探究化学问题的基础。由于化学反应的能量一般不足以引起原子核结构的变化，因此化学科学对原子结构的研究主要集中在原子核外电子的运动行为上，即主要研究原子核外电子的运动状态及变化规律。



第1节　原子结构模型

第2节　原子结构与元素周期表

第3节　原子结构与元素性质

本章自我评价

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第 1 节　原子结构模型

人类对原子结构的认识经历了一个漫长的、不断深化的过程。早在公元前400多年，古希腊哲学家就把构成物质的最小单位叫做原子，但直到1803年，英国化学家道尔顿（J.Dalton）才把原子从一个扑朔迷离的哲学名词变为化学中具有确定意义的实在微粒，并建立了原子学说。1903年，汤姆逊（J.J.Thomson）在发现电子的基础上提出了原子结构的“葡萄干布丁”模型，开始涉及原子内部的结构。1911年，英国物理学家卢瑟福（E.Rutherford）根据α粒子散射实验提出了原子结构的核式模型。在此基础上，丹麦科学家玻尔（N.Bohr）于1913年进一步建立起核外电子分层排布的原子结构模型。20世纪20年代中期建立的量子力学理论，使人们对于原子结构有了更深刻的认识，从而产生了原子结构的量子力学模型。

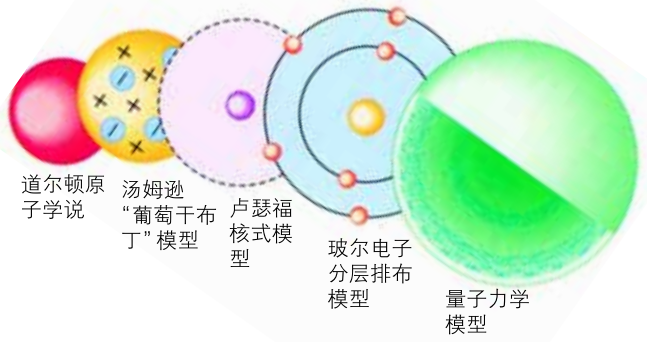


图 1-1-1　不同时期的原子结构模型

一、氢原子光谱和玻尔的原子结构模型

联想 · 质疑

通过必修课程的学习，大家已经知道原子是由原子核和核外电子构成的，而原子核又是由更小的微粒——质子和中子构成的。那么这些电子的运动状态又是怎样的呢？科学家通过研究光谱现象，进一步揭示了核外电子的运动状态。

许多物质都能够吸收光或发射光，人们常常利用仪器将物质吸收的光或发射的光的波长

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

和强度分布记录下来，得到所谓的光谱。根据卢瑟福的核式原子结构模型和经典的电磁学观点，围绕原子核高速运动的电子一定会自动且连续地辐射能量，氢原子的光谱就应当是由各种波长的光组成，且相近的波长差别极小而不能分辨。然而，实验表明氢原子的光谱是由具有特定波长、彼此分立的谱线组成的（图 1–1–2），这是为什么呢？

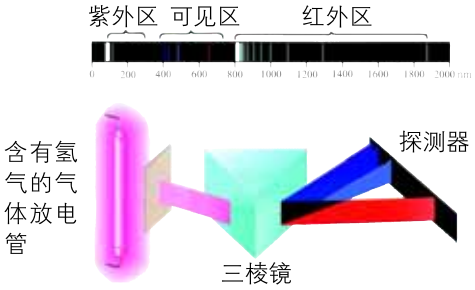


图 1–1–2　氢原子光谱的测定示意图和氢原子的光谱图

为了解释氢原子光谱是线状光谱这一实验事实，玻尔在卢瑟福核式模型的基础上提出了核外电子分层排布的原子结构模型。玻尔原子结构模型的基本观点是：

（1）原子中的电子在具有确定半径的圆周轨道（orbit）上绕原子核运动，并且不辐射能量。

（2）在不同轨道上运动的电子具有不同的能量（E），而且能量是量子化的，即轨道能量是“一份一份”的，不能连续变化而只能取某些不连续的数值。轨道能量依 n 值（1，2，3，…）的增大而升高，n 称为量子数。对氢原子而言，电子处在 n=1 的轨道时能量最低，这种状态称为基态；能量高于基态的状态，称为激发态。

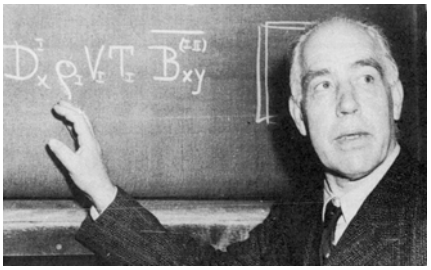


图 1–1–3　丹麦科学家 玻尔（N.Bohr，1885–1962）

（3）只有当电子从一个轨道（能量为 E_i）跃迁到另一个轨道（能量为 E_j）时，才会辐射或吸收能量。如果辐射或吸收的能量以光的形式表现出来并被记录下来，就形成了光谱。

玻尔的核外电子分层排布的原子结构模型成功地解释了氢原子光谱是线状光谱的实验事实，阐明了原子光谱源自核外电子在能量不同的轨道之间的跃迁，而电子所处的轨道的能量是量子化的。玻尔提出的这些重要概念和观点至今还为人们所使用。

追根寻源

为什么氢原子光谱是由具有特定波长、彼此分立的谱线组成的

根据玻尔理论，电子所处的轨道的能量是量子化的，轨道的能量差也是确定的，而光的频率 ν 与轨道所具有的能量 E 之间的关系可用下式表示：

$$h\nu = |E_j - E_i|$$

式中：h 为普朗克常数，其值为 6.626×10^{-34} J·s。这样，从上式计算得到的光的频率 ν（或波长 $\lambda = c/\nu$，c 为光速）只能是不连续的，此时形成的是具有特征波长的线状光谱。对氢原子而言，

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

人们可以借助玻尔理论计算得到氢原子中的电子处于不同轨道时的能量，这样就可由上式求得电子在不同轨道之间跃迁时所形成的发射光谱的频率。图 1–1–4 给出的是氢原子光谱的形成原理以及它与玻尔轨道的关系。电子从能量较高的轨道跃迁到 n=1 的轨道所形成的谱线在紫外光区；电子从能量较高的轨道跃迁到n=2的轨道所形成的谱线在可见光区，在可见光区的四条谱线分别为红色、蓝色和两条紫色；电子从较高能量轨道跃迁到 n=3 的轨道所形成的谱线在红外光区。反过来，人们通过光谱实验获得的谱线的频率（或波长）数值，就能知道电子是在哪些轨道之间跃迁的了。

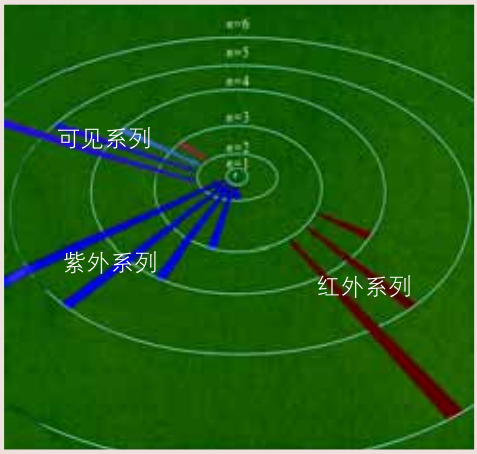


图 1–1–4　氢原子光谱与玻尔轨道

霓虹灯为什么能够发出五颜六色的光



图 1–1–5　五颜六色的霓虹灯

霓虹灯之所以能够发出五颜六色的光，其原因与氢原子光谱形成的原因基本相同。对霓虹灯而言，灯管中装载的气体不同，在高电压的激发下发出的光的颜色就不同。例如，在灯管中充入氖气，通电后在电场作用下，放电管里氖原子中的电子吸收能量后跃迁到能量较高的轨道，但处在能量较高轨道上的电子会很快地以光的形式辐射能量而跃迁回能量较低的轨道，所发出的光的波长恰好位于可见光区域中的红色波段，所以我们看到的是红色光。类似地，在通电后氩气发蓝色光，氦气发粉红色光，等等。

二、量子力学对原子核外电子运动状态的描述

1. 原子轨道

联想 · 质疑

玻尔只引入一个量子数n，就比较好地解释了氢原子光谱的实验事实。但是，某些复杂的光谱现象却难以用玻尔原子结构模型予以解释。

例如，在外磁场存在时，无论是氢原子还是多电子原子的光谱原来的一条谱线都可能分裂为多条；用高分辨光谱仪在无外磁场的情况下观察时发现，氢原子的电子由 n=2 的状态跃迁到n=1的状态时，得到的是两条靠得很近的谱线，与此类似，钠原子的黄色光的谱线也表现为靠得很近的两条线（图 1–1–6）。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

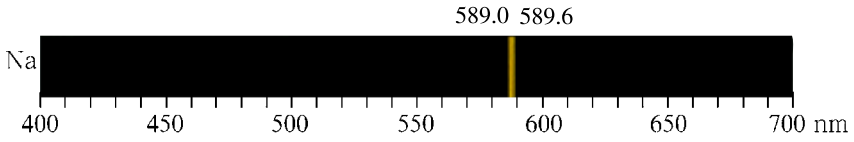


图 1-1-6　钠原子的部分光谱

显然，上述问题只用玻尔的轨道概念和量子数 n 是无法解释的。那么，应当如何解释氢原子光谱和多电子原子光谱所产生的复杂现象呢？原子中的电子运动状态是否还存在玻尔原子结构模型未能描述的其他量子化现象呢？

我们已经知道，原子的线状光谱产生于原子核外的电子在不同的、能量量子化的轨道之间跃迁。多电子原子光谱中原有的谱线之所以能分裂为多条谱线，可能是量子数 n 标记的核外电子运动状态包含多个能量不同的“轨道”，这样，电子在不同能量的“轨道”之间跃迁时产生的谱线就会增多。事实正是如此，多电子原子中的电子在不同运动状态时所具有的能量是不同的。

20世纪20年代中期建立的量子力学理论，已经成为现代化学理论的基础，它能够较圆满地解释原子光谱的实验事实。在量子力学理论中，仍然使用量子数 n。通常，我们用 n 来描述电子离核的远近，习惯上称为电子层。n 的取值为正整数 1，2，3，4，5，6，…，对应的符号为 K，L，M，N，O，P 等。n 越大，电子离核的平均距离越远、能量越高。当 n 相同时，电子所具有的能量也可能不同，因此，对同一个电子层，还可分为若干个能级。例如，n=1 时，有 1 个 s 能级；n=2 时，有 1 个 s 能级和 1 个 p 能级；n=3 时，有 1 个 s 能级，1 个 p 能级和 1 个 d 能级；等等。但是，对于单电子原子（氢原子）而言，n 相同的原子轨道处于同一能级。而原子中的单个电子的空间运动状态用**原子轨道**（atomic orbital）来描述。当 n=1 时，有 1 个原子轨道，记作 1s；当 n=2 时，有 4 个原子轨道，记作 2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$；当 n=3 时，有 9 个原子轨道，记作 3s、$3p_x$、$3p_y$、$3p_z$，此外还有 5 个 d 轨道；等等。表 1-1-1 总结了 n 值所对应的能级和原子轨道的情况。

表 1-1-1　n 值所对应的能级和原子轨道的情况

量子数 n	符　号	能级种类	原子轨道	原子轨道数
n=1	K	s	1s	1
n=2	L	s	2s	1
		p	2p	3
n=3	M	s	3s	1
		p	3p	3
		d	3d	5
…	…	…	…	…

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

根据上述观点，在没有外磁场时，同一能级的电子的空间运动状态的能量都相同；当外磁场存在时，这些状态的能量就可能不同了。这样，对同一个能级而言，在外磁场存在下，原来的一条谱线会分裂为多条。如图1-1-7所示，无外磁场时的一条谱线在外磁场存在时就分裂为三条了。因此，当外磁场存在时，无论是氢原子还是多电子原子的光谱中，原来的一条谱线都可能分裂为多条。

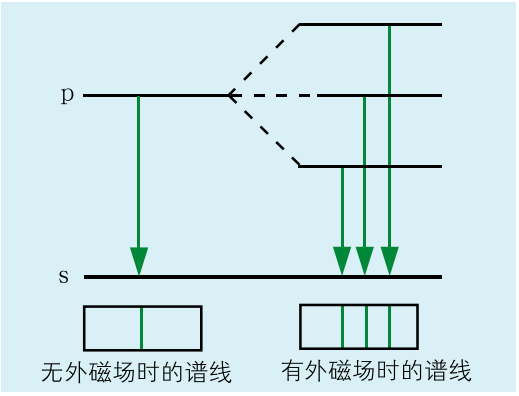


图 1-1-7　外磁场对电子跃迁的影响

实际上，在核外运动的电子还存在一种称之为“自旋”的量子化运动。理论和实验都表明，处于同一原子轨道上的电子自旋运动状态只能有两种，分别用符号“↑”和“↓”表示。氢原子的电子由2p轨道跃迁到1s轨道得到两条谱线和钠原子的黄色光表现出的双线结构正是由电子的自旋运动有两种状态造成的。这里的“自旋”不代表电子像地球那样绕轴“自转”，自旋运动的实质仍在探索之中。

综上所述，原子中单个电子的空间运动状态可以用原子轨道来描述，并具有两种自旋状态中的一种。

2. 原子轨道的图形描述

联想 · 质疑

你已经知道，原子中的单电子在原子轨道中运动，那么，你对原子轨道会产生什么联想？它是玻尔所说的圆周轨道吗？它是我们日常生活中常提的轨迹吗？究竟应怎样形象地描述原子中电子的运动状态呢？

原子中单电子的空间运动状态是用原子轨道描述的，而原子轨道实际上是用函数来表示的。因此我们可以将原子轨道的空间分布在直角坐标系中表示出来。图1-1-8给出了1s和2p原子轨道示意图。从图中可以看出，s轨道在三维空间分布的图形为球形，即该原子轨道具有球对称性；p轨道空间分布的图形特点与s轨道明显不同，它在空间的分布特点是分别相对于x、y、z轴对称。因此，p原子轨道在空间的分布分别沿x、y、z方向。

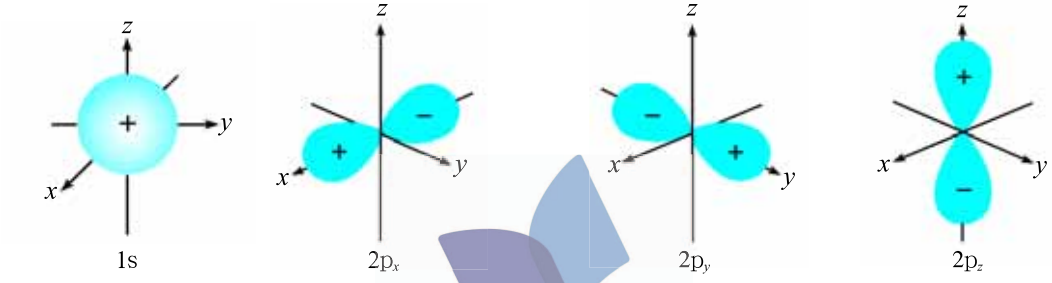


图 1-1-8　1s 和 2p 原子轨道示意图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

拓展视野

量子力学的诞生及四个量子数

量子力学诞生于1925年末至1926年初，它是由两组物理学家相互独立地用不同方法建立的。直接因量子力学而获得诺贝尔物理学奖的就有6位：德布罗意（L.V.de Broglie，1929年）、海森堡(W.Heisenberg，1932年)、狄拉克(P.A.Dirac)和薛定谔(E.Schrodinger，1933年)、泡利(W.E.Pauli，1945年)和波尔(1954年)。以德国海森堡和泡利为代表的物理学家为了解释原子分立能级，创立了矩阵力学。另一组以奥地利物理学家薛定谔为代表，他通过建立描述电子运动状态的波动方程来解释电子的波动性从而创立了波动力学。两种看起来完全不同的理论在计算氢原子能级时，得到了完全一致的、符合实验的结果。波恩（M.Born）提出了关于微观粒子波动性的统计解释。随后，薛定谔证明了这两种表现形式完全不同的理论形式实际上是同一种物理规律的两种不同的数学形式。后来经过英国物理学家狄拉克的发展，成为一门完整的、关于低能量的微观粒子的运动规律，即量子力学。

利用薛定谔的量子力学波动方程——薛定谔方程 $H\psi=E\psi$，人们能够得到描述氢原子中电子运动状态的波函数 ψ 和相对应的能量 E。由于历史的原因，人们将描述单电子运动状态的波函数称为原子轨道，相应的能量称为（原子）轨道能。因为原子轨道就是波函数，所以可以将波函数的大小轮廓和符号以图像方式在直角坐标系中表示出来。其中每个原子轨道与相应的轨道能均与求解方程时自然得到的3个只能取整数的量子数 n、l、m 相关联。

主量子数 n(principal quantum number)，主要决定原子轨道能量的高低，因此称为主量子数。n 的取值为正整数 1，2，3，4，5，6，…，对应的符号为K，L，M，N，O，P等。由于 n 越大，电子离核的平均距离越远，能量越高，因此，也将 n 值所表示的电子运动状态称为电子层。

角量子数 l(angular quantum number)，与原子的角动量有关，因此称为角量子数。对于确定的 n 值，l 的取值共有 n 个：0，1，2，3，…，$(n-1)$，对应的符号为s，p，d，f等。在多电子原子中，角量子数 l 与主量子数 n 一起决定原子轨道的能量。若两个电子所占据的原子轨道的 n，l 均相同，就表明这两个电子具有的能量相同。因此，我们用能级来表达具有相同 n，l 的电子状态。在一个电子层中，l 有多少个取值就表示该电子层有多少个不同的能级。

磁量子数 m(magnetic quantum number)，决定角动量在磁场方向分量的大小，因此称为磁量子数。对确定的 l，m 值可取 0，±1，±2，…，±l，共$(2l+1)$个值。例如，$l=1$，m 值可取0，±1，表示p能级包含三个不同的p轨道，常用 p_x，p_y，p_z 来表示。这样，对于同一个能级 l 而言，电子的运动共有$(2l+1)$个状态。因此，我们用原子轨道来表示由 n，l 和 m 所确定的电子运动状态。在没有外磁场时，量子数 n，l 相同的状态的能量是相同的；在有外磁场存在时，这些状态的能量就不同了。

实际上，由英国物理学家狄拉克于1928年建立的相对论电子运动方程中，自然地得到电子具有自旋特性的结果。

量子力学是目前解决低能量的微观粒子问题的最佳理论。近代量子力学不仅揭示了原子结构、放射性、化学键以及原子光谱的实质，而且与其他理论（如相对论）相结合，成功地解释了核结构与核反应、固体的电性与热性、超导性、物质的基本粒子的产生与湮没、反物质的存在、某些坍塌恒星的稳定性等问题。该理论的产生同时促进了包括电子显微镜、顺磁共振仪、激光器、晶体管和扫描隧道显微镜在内的许多先进仪器及相应实用技术的快速发展。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

3. 电子云

通过物理学知识的学习，你已经知道一个运动着的宏观物体的速度和它所处的位置是能够同时准确地测定的，即人们能追踪宏观物体的运动轨迹。但是，对于质量非常小（如电子的质量仅为 9.1×10^{-31} kg）、运行速度极快（如在 1 000 V 电压下加速的电子的速度可高达 1.9×10^{7} m · s^{-1}）的微观粒子而言，人们却不能同时准确地测定它的位置和速度。

尽管人们不能确定某一时刻原子中的电子的精确位置，但能够统计出电子在什么地方出现的概率大、在什么地方出现的概率小。为了形象地表示电子在原子核外空间的分布状况，人们常用单位体积内小点的疏密程度来表示电子在原子核外单位体积内出现概率的大小。点密集的地方，表示在那里电子在单位体积内出现的概率大；点稀疏的地方，表示在那里电子在单位体积内出现的概率小。这种形象地描述电子在空间单位体积内出现的概率大小的图形称为电子云图。

图 1–1–9 是电子处在 1s 轨道的电子云图。由图可知，处于 1s 轨道上的电子（通常也称 1s 电子）在空间出现的概率分布呈球形对称，而且电子在原子核附近单位体积内出现的概率大，离核越远，单位体积内电子出现的概率越小。

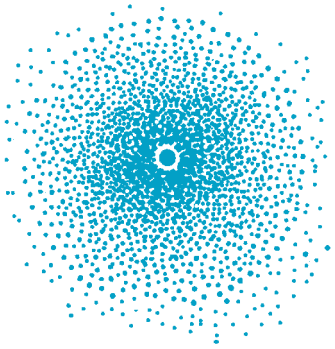


图 1–1–9　电子处在 1s 轨道的电子云图

因为我们不能确定原子中的电子在某一时刻一定出现在何处，只可能预言在空间某点电子出现的概率，所以量子力学中的轨道（orbital）的含义已与玻尔轨道（orbit）的含义完全不同，它既不是圆周轨道，也不是其他经典意义上的固定轨迹。

思维历程

微观粒子具有波动性的思想是怎样产生和得到证实的

人们之所以不能同时准确地测定微观粒子的位置和速度，是因为微观粒子具有一种奇妙的性质——波动性。

受到光既具有波动性又具有粒子性的事实的启发，法国物理学家德布罗意（L.V.de Broglie）提出了微观粒子具有波动性的观点。在博士论文《关于量子理论的研究》中，他将自由的微观粒子的运动与一个平面单色波联系在一起，而且指出表示粒子性的能量 E 和动量 P（质量 m 与速度 v 的乘积）与描述波动性的频率 ν 和波长 λ 之间的关系可以通过普朗克常数 h 联系起来：

$$E = h\nu,\ P = h / \lambda$$

这个公式就是著名的德布罗意关系式。他将微观粒子的粒子性和波动性统一了起来。在博士论文答辩会上，德布罗意还天才性地预测到："一束电子通过一个非常小的孔时可能会产生衍射现象，这也许可以验证我的观点。"爱因斯坦对于德布罗意的观点给予极高的赞誉，称之为"揭开了一幅大幕的一角"。

微观粒子具有波动性这个看似不可思议的观点后来得到了实验证实。1927 年，美国物理学家戴维逊（C.J.Davisson）和革末（L.H.Germer）将电子射到镍的单晶上，得到了完全类似于 X 光被

山东出版 SHANDONG PUBLISHING



图 1-1-10　铝箔的电子衍射图样

晶体衍射的图样。这一结果符合德布罗意公式，证实了电子的确具有波动性，他们因此共同获得1937年的诺贝尔物理学奖。图1-1-10显示的是铝箔的电子衍射图样，后来用中子、原子、分子等粒子流代替电子流，也都观察到衍射现象。我们观察不到宏观物体的波动性，是因为它们的波长太短。例如，质量为0.01 kg的子弹以1 000 $m \cdot s^{-1}$的速度运行，其波长仅为6.6×10^{-23} pm。波长这样短的波既无法测量，更无法察觉。

精要概括

玻尔的原子结构模型成功地解释了氢原子光谱是线状光谱的原因，但在解释复杂的原子光谱现象时显得无能为力。近代量子力学理论能够正确描述微观粒子的运动规律。

原子中的单个电子的空间运动状态通常可以用原子轨道来描述。原子轨道有s、p、d等不同类型。原子核外的电子运动状态表现出按概率分布的统计规律。电子除了空间运动外，还有自旋运动。

迁移应用

1．下列能级中，轨道数为5的是（　　）。

A．s能级　　B．p能级　　C．d能级

2．玻尔的原子轨道模型的成功之处是什么？试阐述玻尔原子结构模型对原子结构理论的发展所做出的贡献以及该模型的最大不足之处。

3．1s能级有几个轨道？3p能级有几个轨道？3d能级呢？

4．某同学看了氢原子1s轨道的电子云示意图后说：“该示意图中的每个小黑点代表一个电子。”你认为该同学的说法正确吗？谈谈你的观点。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第 2 节　原子结构与元素周期表

联想 · 质疑

通过化学必修课程的学习，你已经建立起电子在原子核外分层排布的概念。请回顾一下 1～18 号元素的原子结构示意图，思考以下问题：为什么第一层最多只能容纳 2 个电子，第二层最多只能容纳 8 个电子而不能容纳更多的电子？第三、四、五层及其他电子层分别最多能容纳多少个电子？原子核外电子的排布与原子轨道有什么关系？

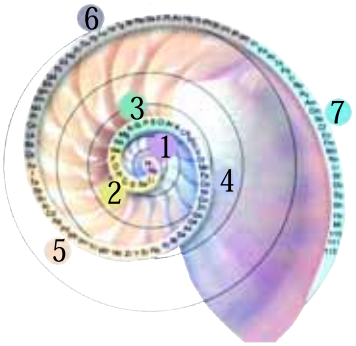


图1–2–1　有趣的周期形式

一、基态原子的核外电子排布

借助于量子力学理论和原子光谱，人们能够推测原子中的电子处于哪些原子轨道上。研究发现，原子中的电子是按照一定规律分布在各原子轨道上的。因此，探讨最稳定状态即基态原子的核外电子排布规律具有重要意义。那么，怎样通过原子轨道来了解原子中核外电子的排布情况呢？或者说，多电子原子中电子是如何分布在各原子轨道上的呢？

1. 基态原子的核外电子排布原则

活动 · 探究

1～18 号元素的基态原子的电子排布

你已知道，电子应当分布在各原子轨道上。请你根据有关原子轨道的知识，写出 1～18 号元素的基态原子的核外电子排布情况，并尝试总结基态原子核外电子的排布原则。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

核外电子在原子轨道上的排布遵循能量最低原则。氢原子的原子轨道有1s、2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$等，其核外的唯一电子在通常情况下只能分布在能量最低的1s原子轨道上，电子排布式为$1s^1$。

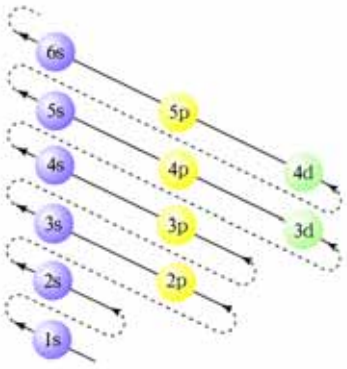


图 1-2-2　基态原子核外电子在原子轨道上的排布顺序

基态原子核外电子在原子轨道上的排布顺序如图1-2-2所示。它表示随着原子序数的递增，基态原子的核外电子按照箭头的方向依次排布在各原子轨道上：1s，2s，2p，3s，3p，4s，3d，4p，5s，4d，5p，6s……这是从实验得到的一般规律，适用于大多数基态原子的核外电子排布。

氦原子有两个电子，按照能量最低原则，这两个电子都应当排布在1s原子轨道上。显然，这两个电子在1s轨道上的分布可能是下列两种状态之一：自旋方向相同（↑↑）或自旋方向相反（↑↓）。泡利通过总结诸多光谱实验事实确定，基态氦原子的电子排布是↑↓。实际上，电子在原子轨道上排布必须遵循另一个原则——**泡利不相容原理**（Pauli exclusion principle）。泡利不相容原理可以简单叙述为：一个原子轨道中最多只能容纳两个电子，并且这两个电子的自旋方向必须相反。

基态氦原子的核外电子排布式为$1s^2$。图1-2-3给出了基态氦原子的能级和核外电子排布示意图。

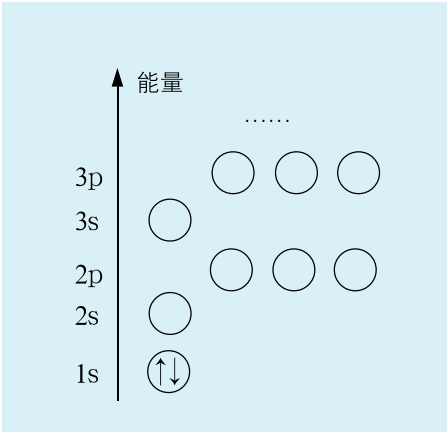


图 1-2-3　基态氦原子的能级和核外电子排布示意图

知识支持

电子排布式与轨道表示式

电子排布式是表示原子核外电子排布的一种图示。按照能量最低原则对能级进行排序，进而在*n*s、*n*p、*n*d等能级符号的右上角用数字表示出电子的数目，如锂原子的电子排布式为$1s^22s^1$。

轨道表示式用小圆圈（或方框、短线）表示一个原子轨道，用箭头“↑”或“↓”来区别自旋状态不同的电子，如锂原子的轨道表示式为↑↓ ↑。

交流·研讨

根据能量最低原则和泡利不相容原理，可以推断基态碳原子的核外电子排布式为$1s^22s^22p^2$。由于三个p轨道的能量完全一样，那么，你认为p轨道上的两个电子应当采取以下排布方式中的哪种方式呢？

（1）2p ↑ ↑ ○　　（2）2p ↑↓ ○ ○

（3）2p ↑ ↓ ○　　（4）其他排布方式

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

洪特（F.Hund）在研究了大量原子光谱后总结出一个规律：对于基态原子，电子在能量相同的轨道上排布时，将尽可能分占不同的轨道并且自旋方向相同。这就是原子核外电子在原子轨道上排布所遵循的第三个原则——**洪特规则**（Hund's rule）。由此，可以得知基态碳原子的电子排布应如图1-2-4所示。

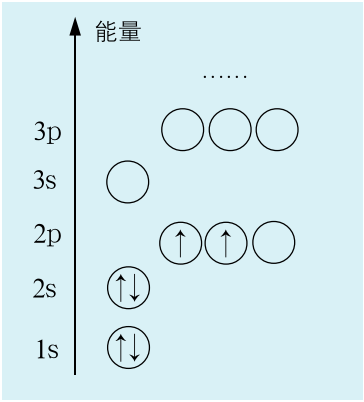


图1-2-4 基态碳原子的能级和核外电子排布示意图

根据上面的讨论，核外电子在原子轨道上排布要遵循三个原则，即能量最低原则、泡利不相容原理和洪特规则。其中，能量最低原则可叙述为：在不违反泡利不相容原理的前提下，核外电子在各个原子轨道上的排布方式应使整个原子体系的能量最低。根据原子的核外电子排布原则，就能写出1～18号元素基态原子的电子排布式和轨道表示式（表1-2-1）。

表1-2-1 1～18号元素基态原子的电子排布式和轨道表示式

元素符号	原子序数	电子排布式	轨道表示式*
H	1	$1s^1$	↑
He	2	$1s^2$	↑↓
Li	3	$1s^2 2s^1$	[He] ↑
Be	4	$1s^2 2s^2$	[He] ↑↓
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	[He] ↑↓ ↑ ○ ○
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	[He] ↑↓ ↑ ↑ ○
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	[He] ↑↓ ↑ ↑ ↑
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	[He] ↑↓ ↑↓ ↑ ↑
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	[He] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	[He] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	[Ne] ↑
Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	[Ne] ↑↓
Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	[Ne] ↑↓ ↑ ○ ○
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	[Ne] ↑↓ ↑ ↑ ○
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	[Ne] ↑↓ ↑ ↑ ↑
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	[Ne] ↑↓ ↑↓ ↑ ↑
Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	[Ne] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑
Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	[Ne] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

* “[ ]”内的电子排布与相应的稀有气体原子的电子排布相同

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

方法导引

利用能量最低原则、泡利不相容原理和洪特规则，参见基态原子的核外电子在原子轨道上的排布顺序（图1–2–2），可以给出基态原子的核外电子排布情况：首先确定原子核外的电子数目，然后根据核外电子排布的三原则并参考电子在原子轨道上的排布顺序，从1s轨道开始排布。值得注意的是，每个轨道只能容纳自旋方向相反的两个电子；当原子最外层的轨道能量相同时，最后几个电子的排布要符合洪特规则。这样，不仅能表示出各种元素原子的核外电子排布情况，还能表示出每个电子所占据的轨道和自旋情况。为了使整个原子体系的能量最低，当出现d轨道时，电子按ns、(n–1)d、np的顺序在原子轨道上排布。需要强调的是，原子中的电子是不可分辨的，实际上人们并不能指定哪个电子排布在哪个原子轨道上。给出电子排入各原子轨道的顺序，探讨基态原子的核外电子排布，仅仅是为学习和研究提供方便。

2. 19~36号元素的基态原子的核外电子排布

活动·探究

19～36号元素基态原子的核外电子排布

按照前面介绍的原则和方法，请你尝试写出19～36号元素K～Kr的原子的核外电子排布式。

在书写19～36号元素基态原子的电子排布式时，你可能会将基态铬原子和基态铜原子的核外电子排布式分别写为：

Cr：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$　　Cu：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$

但实际情况并非如此，这两种基态原子的电子排布式分别为：

Cr：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$　　Cu：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

这是为什么？洪特通过分析光谱实验的结果指出，能量相同的原子轨道在全充满（如d^{10}）、半充满（如d^5）和全空（如d^0）状态时，体系的能量较低，原子较稳定。基态铬原子和基态铜原子的核外电子排布就反映了这种情况。

在原子中，每个电子层最多能容纳$2n^2$个电子，每个能级最多能容纳的电子数为其所包含的原子轨道数的2倍。

大量事实表明，在内层原子轨道上运动的电子能量较低，在外层原子轨道上运动的电子能量较高，因此一般化学反应只涉及外层原子轨道上的电子，人们称这些电子为**价电子**（valence electron）。元素的化学性质与价电子的数目密切相关，为了便于研究元素化学性质与核外电子间的关系，人们常常只表示出原子的价电子排布。例如，基态铁原子的能级和核外电子排布如图1–2–5所示，其价电子排布式为$3d^6 4s^2$。

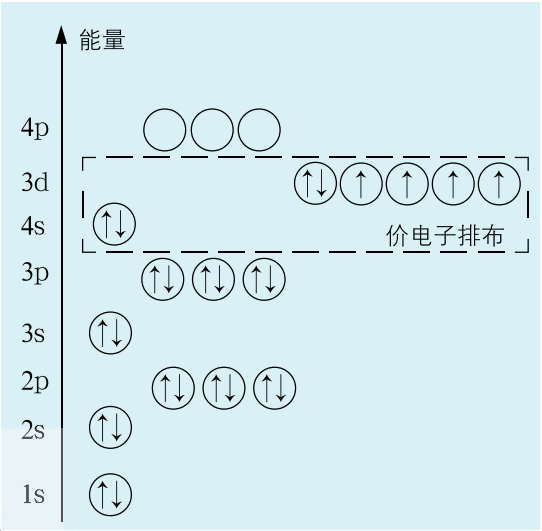


图1–2–5　基态铁原子的能级和核外电子排布示意图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

二、核外电子排布与元素周期表

联想·质疑

图 1-2-6 是元素周期表的轮廓图。观察此图后，你是否想过，原子的核外电子排布与元素周期表中周期、族的划分有什么内在联系？

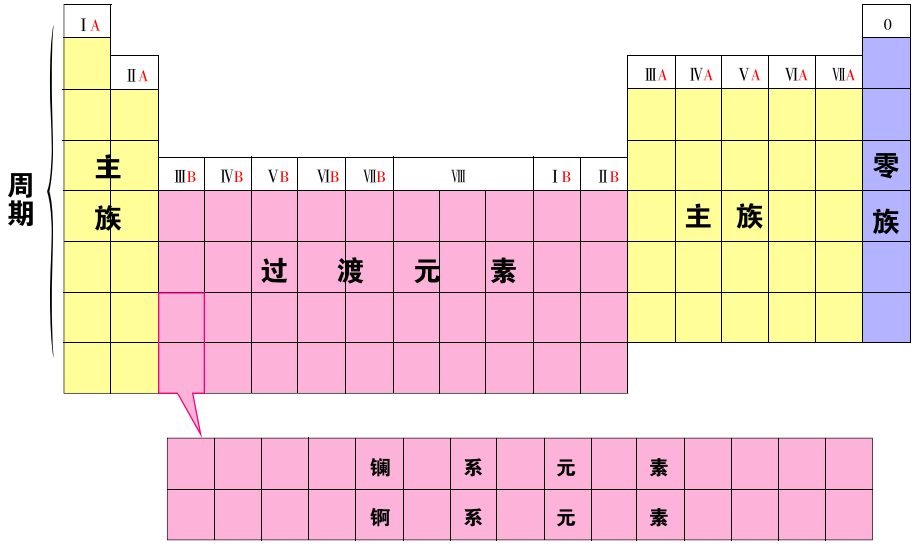


图 1-2-6　元素周期表轮廓图

1. 核外电子排布与周期的划分

美国化学家鲍林（L.Pauling）根据大量光谱实验数据及理论计算，总结出多电子原子中外层能级高低的一般次序，并用图将其表示出来，这个图称为鲍林近似能级图（图1-2-7）。图中小方框表示原子轨道，能量相同的原子轨道连在一起；能量相近的原子轨道归为一组，用线框框在一起，表示它们属于同一能级组。相邻能级组之间的能量差较大，同一能级组内能级之间的能量差较小。讨论基态原子的核外电子在原子轨道上的排布顺序时所依据的图 1-2-2，就是以鲍林近似能级图为基础绘制的。

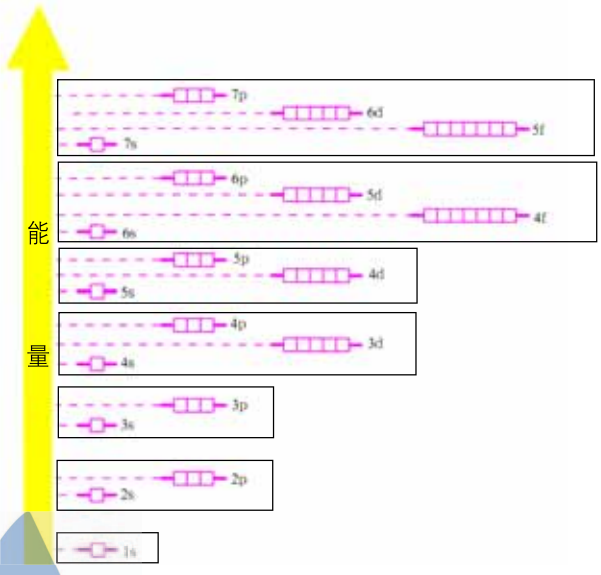


图 1-2-7　鲍林近似能级图

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

交流·研讨

请根据1～36号元素原子的电子排布，参照鲍林近似能级图，尝试分析原子中电子排布与元素周期表中周期划分的内在联系。

第一能级组对应第1周期（短周期），该能级组仅涉及一个s轨道，最多能容纳2个电子，因此该周期只有2种元素。

第二、三能级组涉及s轨道和p轨道，分别对应第2、3周期（短周期），原子的最外层电子从1个逐渐增加到最多8个。这两个能级组所容纳的电子数分别等于第2、3周期所包含的元素种数，这两个周期的元素种数是原子轨道数目的两倍。

第四能级组对应第4周期（长周期），从19号到36号共包含18种元素，其中过渡元素的原子中新增的电子逐渐填入3d轨道。该能级组最多所能容纳的电子数等于第4周期所包含的元素种数，该周期的元素种数也是原子轨道数目的两倍。

由此可以得出原子核外电子排布与元素周期表中周期划分的本质联系：一个能级组最多所能容纳的电子数等于对应的周期所包含的元素种数，所以周期表中的7个周期分别对应7个能级组。各周期所包含的元素种数分别是2、8、8、18、18、32，第7周期为不完全周期。

周期与主量子数n相关。最外层电子所在轨道的主量子数为n时，该原子所属元素属于第n周期。

2. 核外电子排布与族的划分

观察·思考

核外电子排布与族的划分

请你仔细观察元素周期表中各族元素的价电子排布，从中找出核外电子排布与族的划分之间的内在联系。

通过观察和分析可以发现，族的划分与原子的价电子数目和价电子排布密切相关。一般来说，同族元素原子的价电子数目相同。主族元素原子的价电子全部排布在最外层的ns或$nsnp$轨道上。尽管同族元素的电子层数从上到下逐渐增加，但价电子排布完全相同，并且主族元素所在族的序数等于该元素原子的价电子数。例如，镁原子的价电子排布为$3s^2$，镁元素属于ⅡA族。除氦元素外，稀有气体元素原子的最外层电子排布均为ns^2np^6。这种全充满电子的结构是稀有气体元素原子具有特殊稳定性的内在原因。

对于过渡元素的原子，价电子排布为$(n-1)d^{1\sim10}ns^{1\sim2}$。由此可以看出，虽然同一副族内不同元素原子的电子层数不同，价电子排布却基本相同，而且ⅢB～ⅦB族元素原子的价电子

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

数目仍然与族序数相同。例如，锰原子的价电子排布为$3d^5 4s^2$，价电子数为7，锰元素对应的族序数为ⅦB。ⅠB和ⅡB则是根据ns轨道上有1个还是2个电子来划分的。

拓展视野

核外电子排布与元素周期表的分区

在研究原子核外电子排布与元素周期表的关系时人们发现，价电子排布相似的元素集中在一起。据此，人们将元素周期表分为5个区，并以最后填入电子的轨道能级符号作为该区的符号，如图1–2–8所示。

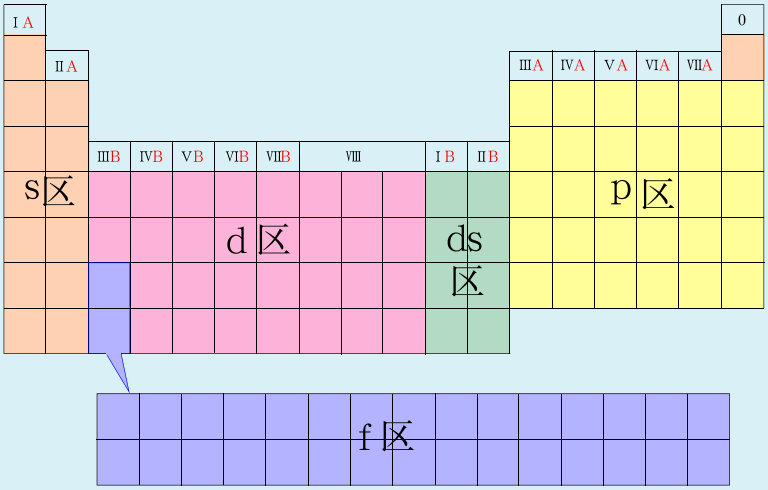


图1–2–8　元素周期表的分区

根据各区元素所处的位置，可以总结出每个区的元素的原子最外层电子排布的特点，以及它们可能具有的化学性质。

s区元素：主要包括元素周期表中的ⅠA族碱金属元素和ⅡA族碱土金属元素，它们的原子的价电子分布在s轨道上，价电子排布为$ns^{1\sim2}$。这些元素的原子分别容易失去1个或2个电子，形成+1价或+2价阳离子。除氢、氦外，这些元素都是活泼金属元素。

p区元素：包括元素周期表中ⅢA族、ⅣA族、ⅤA族、ⅥA族、ⅦA族和0族共6族元素（氦除外），它们原子的价电子排布为$ns^2np^{1\sim6}$。随着最外层电子数目的增加，原子越来越难失电子，越来越容易得电子。

s区元素、p区元素包括所有的主族元素及0族元素，其共同的特点是原子的价电子都排布在最外电子层上。因此，这两区元素的原子通常是最外层电子参与化学反应。

d区元素：包括除镧系、锕系外的从ⅢB族到Ⅷ族的元素。该区元素原子的价电子排布为$(n-1)d^{1\sim9}ns^{1\sim2}$。一般地，最外层有1～2个电子，元素原子的核外电子排布的差别主要在$(n-1)$d轨道上。由于d轨道都未充满电子，因此d轨道可以不同程度地参与化学键的形成。

ds区元素：包括ⅠB族、ⅡB族元素，它们的原子的$(n-1)$d轨道为充满电子的轨道，价电子排布为$(n-1)d^{10}ns^{1\sim2}$。

f区元素：包括镧系元素和锕系元素，它们的原子的价电子排布为$(n-2)f^{0\sim14}(n-1)d^{0\sim2}ns^2$，最后填

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

入的电子进入(n–2)f原子轨道。由于最外层的电子数基本相同,(n–1)d的电子数也基本相同,因此镧系元素的化学性质非常相近,锕系元素的化学性质也非常相近。

了解了元素周期表的分区后,就能更清楚地把握元素周期表的实质,更便捷地认识化学元素及其化合物的性质。

三、核外电子排布与原子半径

联想·质疑

我们知道,原子是一种客观实体,它的大小对其性质有着重要的影响。那么,人们常用来描述原子大小的“半径”是怎样测得的?元素的原子半径与原子的核外电子排布有关吗?在元素周期表中,原子半径的变化是否有规律可循?

1. 原子半径

依据量子力学理论,核外电子从原子核附近到离核很远的地方都有可能出现,因此原子并不是一个具有明确“边界”的实体,这就是说,原子并没有经典意义上的半径。但是,由于核外电子运动区域的大小对于元素原子的性质有很大的影响,为了便于讨论这方面的问题,人们便假定原子是一个球体,并采用统计的方法来测定它的半径。

追根寻源

原子半径的测定方法

测定原子半径的方法很多。常用的一种方法是根据固态单质的密度算出1 mol原子的体积,再除以阿伏加德罗常数,得到一个原子在固态单质中平均占有的体积,进而得到其原子半径。另一种更常用的方法是,指定化合物中两个相邻原子的核间距为两个原子的半径之和,再通过实验来测定分子或固体中原子的核间距,从而求得相关原子的原子半径。有关书籍和手册上提供的原子半径通常是用这种方法测定的。利用这种方法测得的原子半径有三种:一是共价半径,由共价分子或原子晶体中原子的核间距计算得出;二是金属半径,由金属晶体中原子之间的最短距离计算得出,例如,本书中列出的金属元素的原子半径都是以配位数为6的氯化钠型晶体学数据得出的;三是范德华半径,由分子晶体中共价分子之间的最短距离计算得出。

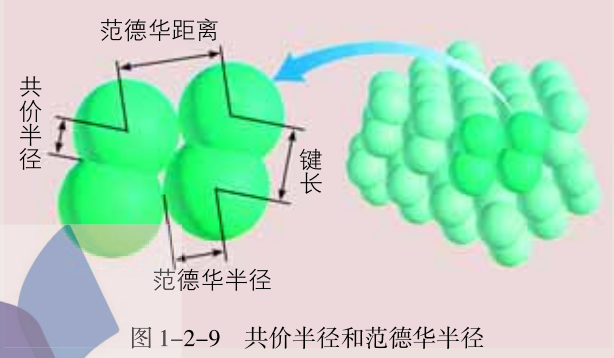


图 1–2–9 共价半径和范德华半径

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

2. 原子半径的周期性变化

分析图1–2–10中主族元素的原子半径的变化情况可以看出，元素的原子半径随着元素原子序数的递增呈现周期性变化。

一般来说，同周期中，除稀有气体元素外，随着原子序数的增大，元素的原子半径自左至右逐渐减小。这是因为每增加一个电子，核电荷相应增加一个正电荷。由于增加的电子分布在同一层上，所以增加的电子产生的电子间的排斥作用小于核电荷增加导致的核对外层电子的吸引作用，有效核电荷增加，结果使原子半径逐渐减小。对同主族元素的原子来说，随着原子序数的逐渐增大，原子半径自上而下逐渐增大。这是因为电子层数的依次增加，使核电荷增加对电子的吸引作用处于次要地位，电子间的排斥作用占了主要地位。

从总的变化趋势来看，同一周期（如第4周期）的过渡元素，从左到右原子半径的减小幅度越来越小。这是因为增加的电子都分布在（n–1）d的轨道上，它对外层电子的排斥作用与核电荷增加带来的核对电子的吸引作用大致相当，使有效核电荷的变化幅度不大。

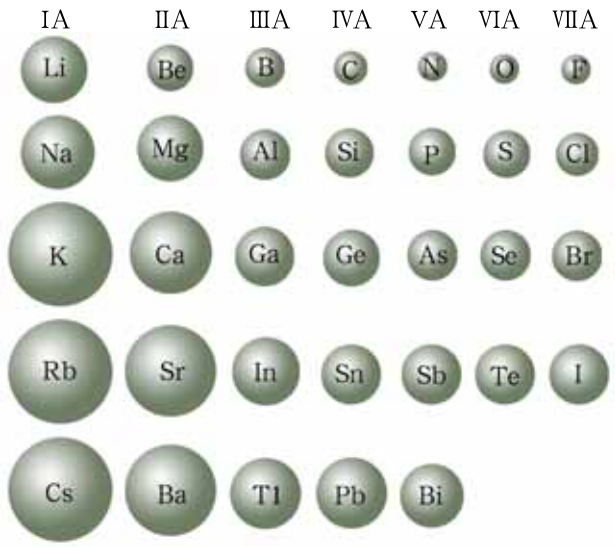


图 1–2–10　主族元素的原子半径变化示意图

知识支持

有效核电荷

在原子轨道中运动的电子，不仅受到核电荷的吸引作用，还受到其他电子的排斥作用，电子之间的排斥作用将减弱原子核对电子的吸引作用，因此我们称吸引电子的净正电荷为有效核电荷。

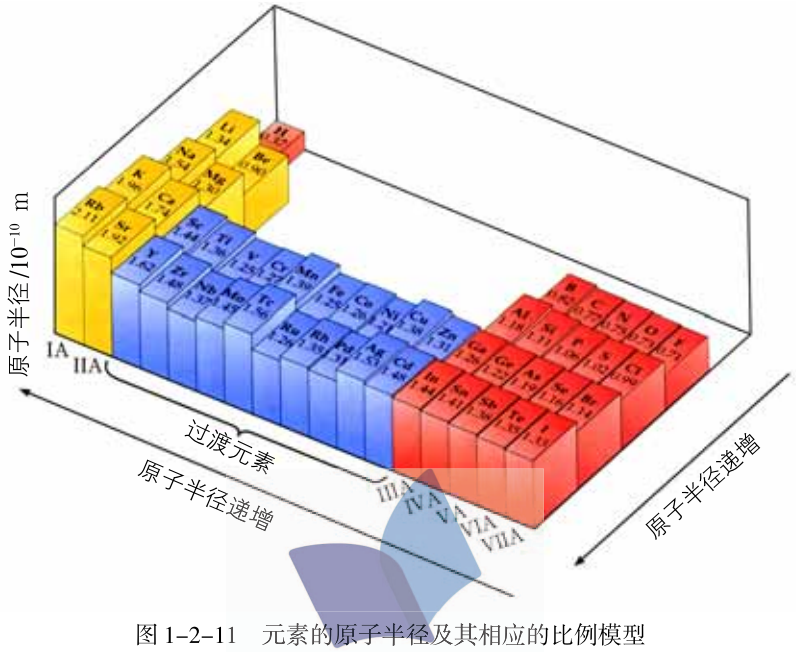


图 1–2–11　元素的原子半径及其相应的比例模型

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

精要概括

原子中的所有电子按照一定规律分布在各原子轨道上。电子在原子轨道的分布应遵循能量最低原则、泡利不相容原理和洪特规则，其中能量最低的含义是使整个原子的总能量处于最低状态。

依据原子轨道能级高低而形成的近似能级组能够揭示元素周期表中元素按周期划分的原因。元素按族的划分与原子中的价电子数目和价电子排布密切相关。元素的原子半径随元素原子序数的递增呈现周期性变化。

迁移应用

1．指出下列符号的意义：

（1）s　　（2）2s　　（3）$2p_x^1$

2．E代表能量，分别将下列轨道按能量由低到高的顺序排列。

（1）E_{3s}　E_{2s}　E_{4s}　E_{1s}　　（2）E_{3s}　E_{3p}　E_{4s}

3．下列各组表述中，两个微粒属于同种元素原子的是（　　）。

A．3p能级有一个空轨道的基态原子和核外电子的排布为$1s^22s^22p^63s^23p^2$的原子

B．2p能级有一个未成对电子的基态原子和价电子排布为$2s^22p^5$的原子

C．M层全充满而N层为$4s^2$的原子和核外电子排布为$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$的原子

D．最外层电子数是核外电子总数的1/5的原子和价电子排布为$4s^24p^5$的原子

4．用电子排布式表示Al、Cr（原子序数为24）、Fe（原子序数为26）、As（原子序数为33）等元素原子的价电子排布，并由此判断它们分别属于哪一周期哪一族。

5．元素的原子半径随原子序数的变化而变化。在元素周期表中：

（1）同一周期中，主族元素的原子半径怎样变化？

（2）同一主族中，元素的原子半径怎样变化？

（3）怎样用原子结构理论解释以上这些变化？

6．以下列出的是一些原子的2p能级和3d能级中电子排布的情况。试判断哪些违反了泡利不相容原理，哪些违反了洪特规则。

（1）↑ ↑ ⇈　　（2）↑ ⇅ ↓　　（3）↑ ⇅ ↑

（4）⇅ ◯ ↑ ↑ ↑　　（5）↑ ↑ ↑ ↓ ⇅　　（6）⇅ ⇅ ⇊ ⇅ ⇅

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

7．根据所学的核外电子排布原则，解释下列事实：

（1）核电荷数为19的钾原子的电子排布为什么是$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$，而不是$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$？

（2）原子序数为24的铬原子的电子排布为什么是$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$，而不是$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$？

（3）某元素2p能级上有3个电子，这三个电子为什么按 ↑ ↑ ↑ 方式排布，而不按 ↑↓ ↑ ○ 方式排布？

（4）铜原子的价电子排布为什么是$3d^{10}4s^1$，而不是$3d^9 4s^2$？

8．原子结构与元素周期表存在着内在的联系。

（1）请写出基态原子的外层具有下列电子排布的所有元素的名称与符号：

① ns^2np^3（$n=2\sim4$）　② $3d^{6\sim8}4s^2$　③ $3d^{10}4s^1$　④ $4s^1$

（2）指出这些元素在元素周期表中的位置。

（3）外层具有$4s^1$电子排布的主族元素的基态原子容易失去1个电子，形成+1价的阳离子。请写出该阳离子的电子排布式。

（4）在元素周期表中，为什么第2、3周期只能各有8种元素，而第4、5周期可以各有18种元素，第6周期可以有32种元素？元素周期表中周期的划分与鲍林近似能级图之间有怎样的关系？

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第 3 节　原子结构与元素性质

联想 · 质疑

在元素周期表中，随着原子序数的递增，元素原子的核外电子排布和原子半径呈现周期性变化，元素的性质也呈现周期性变化。那么，元素哪些性质呈现周期性变化？元素性质周期性变化的本质是什么？如何运用元素周期表推测元素的基本性质？

元素原子得、失电子的能力是元素的重要性质，它取决于元素的原子结构。一般说来，金属原子容易失去电子变成阳离子，非金属原子容易获得电子变成阴离子。通常，主族元素原子得、失电子的能力随着元素原子序数的递增呈现如图 1–3–1 所示的递变规律。

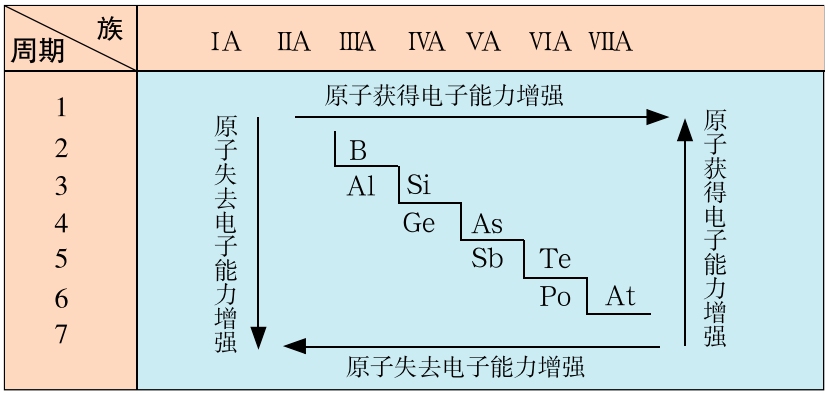


图 1–3–1　主族元素原子得、失电子能力的变化趋势

人们可以定性地从原子半径和价电子数来分析元素周期表中元素原子得、失电子能力所呈现的递变规律。同周期元素原子的电子层数相同，从左到右原子半径逐渐减小，有效核电荷数依次增大，原子核对电子的吸引作用逐渐增强，因此原子失去电子的能力越来越弱，获得电子的能力越来越强。同主族元素原子的价电子数相同，但自上而下原子半径逐渐增大，原子核对最外层电子的吸引作用逐渐减弱，因此金属元素原子失去电子的能力越来越强，非金属元素原子获得电子的能力越来越弱。位于元素周期表中金属元素与非金属元素分界线周围的元素的原子获得或失去电子的能力居中。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

在科学研究和生产实践中，仅有定性的分析往往是不够的，为此，人们常用电离能、电子亲和能、电负性来定量地衡量或比较原子获得或失去电子的能力。

一、电离能及其变化规律

联想·质疑

电离能是元素的一种性质。图1-3-2和图1-3-3中元素符号下列出的是第一电离能的数值。从已经学过的知识出发，你能推测出电离能描述的是元素的哪种性质吗？你能分析出第一电离能的数值与元素性质的关系吗？

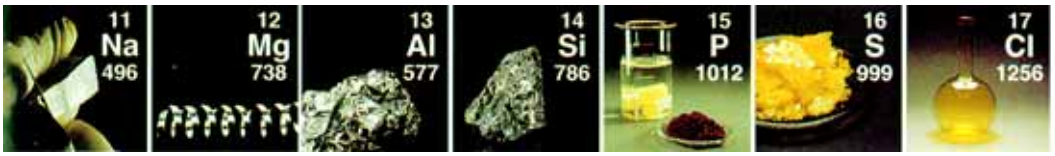


图1-3-2　第3周期元素（除Ar外）的第一电离能的变化



图1-3-3　VA族元素的第一电离能的变化

科学家们通常用电离能来表示原子或离子失去电子的难易程度。气态原子或气态离子失去一个电子所需要的最小能量叫做**电离能**（ionization energy），常用符号I表示，单位为$kJ \cdot mol^{-1}$。处于基态的气态原子失去一个电子，生成+1价气态阳离子所需要的能量称为第一电离能，常用符号I_1表示。由+1价气态阳离子再失去一个电子形成+2价气态阳离子所需要的能量称为第二电离能，常用符号I_2表示。依次还有第三、第四电离能等。通常，原子的第二电离能高于第一电离能，第三电离能又高于第二电离能。

$M(g) = M^+(g) + e^-$　　I_1（第一电离能）

$M^+(g) = M^{2+}(g) + e^-$　　I_2（第二电离能）

$M^{2+}(g) = M^{3+}(g) + e^-$　　I_3（第三电离能）

根据电离能的定义可知，电离能越小，表示在气态时该原子越容易失去电子；反之，电离能越大，表示在气态时该原子越难失去电子。因此，运用电离能数值可以判断金属原子在气态时失去电子的难易程度。

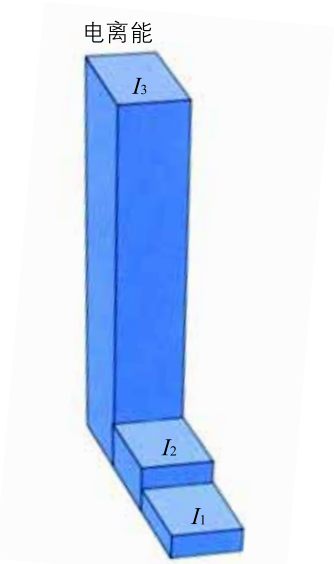


图1-3-4　铍原子的三级电离能比较示意图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

交流·研讨

观察图1–3–5，请你说明原子的第一电离能随着元素原子序数的递增呈现怎样的变化，并从原子结构的角度加以解释。

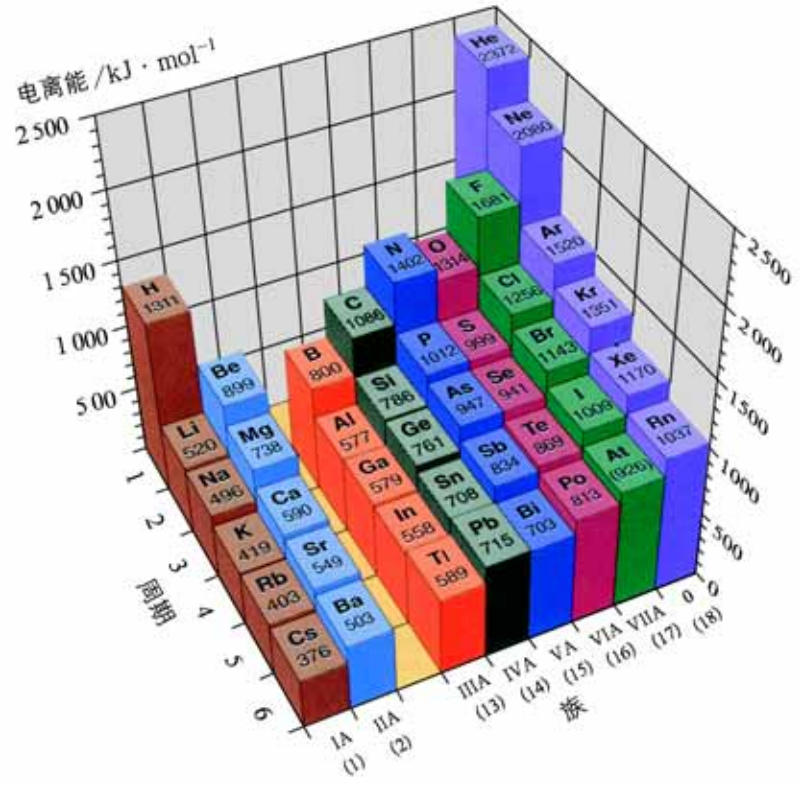
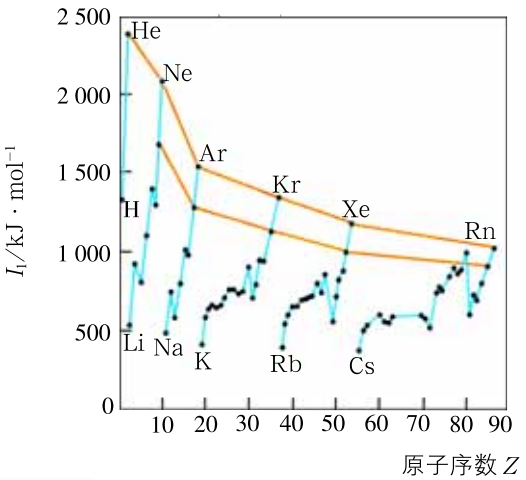


图1–3–5　部分主族元素的第一电离能示意图

通过观察可以发现，对同一周期的元素而言，碱金属元素的第一电离能最小，稀有气体元素的第一电离能最大；从左到右，元素的第一电离能在总体上呈现从小到大的变化趋势，表示元素原子越来越难失去电子。短周期元素的这种递变更为明显，其原因在于同周期元素原子电子层数相同，但随着核电荷数增大和原子半径减小，核对外层电子的有效吸引作用依次增强。同主族元素，自上而下第一电离能逐渐减小，表明自上而下原子越来越容易失去电子。这是因为同主族元素原子的价电子数相同，原子半径逐渐增大，原子核对核外电子的有效吸引作用逐渐减弱。



同族元素，随着 n 的增加，I_1 减小
同周期元素，随着 Z 的增加，I_1 增大

图 1–3–6　第一电离能的变化趋势

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

追根寻源

金属的活动性顺序与电离能的大小顺序为什么不一致

你已知道，金属活动性按K、Ca、Na、Mg、Al、Zn、Fe、Sn、Pb、(H)Cu、Hg、Ag、Pt、Au的顺序减弱。该顺序表示从左到右，在水溶液中金属单质中的原子失去电子越来越困难。电离能是指金属原子在气态时失去电子成为气态阳离子的能力，它是金属原子在气态时活泼性的量度。

由于金属活动性顺序与电离能所对应的条件不同，所以二者不可能完全一致。例如，碱金属元素Li、Na、K、Rb、Cs的第一电离能分别为520 kJ·mol^{-1}、496 kJ·mol^{-1}、419 kJ·mol^{-1}、403 kJ·mol^{-1}、376 kJ·mol^{-1}，由此可知，气态锂原子最不易失去电子。但在溶液中锂原子却表现出异常的活泼性，其主要原因是锂原子形成水合离子时放出520 kJ·mol^{-1}的能量，而钠形成水合离子时放出的能量为405 kJ·mol^{-1}。又如，钠的第一电离能为496 kJ·mol^{-1}，钙的第一电离能和第二电离能分别为590 kJ·mol^{-1}、1 145 kJ·mol^{-1}，表明气态钠原子比气态钙原子更易失去电子，更加活泼。但是，由于Ca^{2+}形成水合离子时放出的能量(1 653 kJ·mol^{-1})远比Na^{+}形成水合离子时放出的能量多，所以在水溶液里钙原子比钠原子更容易失去电子，即在金属活泼性顺序中钙排在钠的前面。由此可以看出，我们用某种规律分析问题时一定要注意具体条件。

过渡元素的第一电离能的变化不太规则，随元素原子序数的增加第一电离能从左到右略有增加。这是因为对这些元素的原子来说，增加的电子大部分排布在$(n-1)$d或$(n-2)$f轨道上，原子核对外层电子的有效吸引作用变化不是太大。

总之，第一电离能的周期性递变规律与原子半径和核外电子排布的周期性变化密切相关。

拓展视野

电子亲和能

电子亲和能反映的是气态原子结合电子的难易程度。元素的一个气态原子获得电子成为气态阴离子时所放出的能量称为**电子亲和能**(electron affinity)，常用符号E表示，单位为kJ·mol^{-1}。习惯上规定，体系放出能量时电子亲和能为正，体系吸收能量时电子亲和能为负。通常，元素的第一电子亲和能为正值，第二电子亲和能为负值。

$A(g)+e^{-}=A^{-}(g)$　E_1(第一电子亲和能)

电子亲和能的大小反映了气态原子获得电子成为气态阴离子的难易程度。电子亲和能越大，该元素的原子就越容易与电子结合。电子亲和能的大小取决于原子核对外层电子的吸引

表1-3-1　部分元素的第一电子亲和能(kJ·mol^{-1})

H 72.8						
Li 59.6	Be (−48.6)	B 26.7	C 122	N −7	O 141	F 328
Na 52.9	Mg (−38.6)	Al 42.5	Si 134	P 72.0	S 200	Cl 349
K 48.4	Ca (−28.9)	Ga 28.9	Ge 119	As 78.2	Se 195	Br 325
Rb 46.9	Sr (−28.9)	In 28.9	Sn 107	Sb 103	Te 190	I 295
Cs 45.5	Ba (−28.9)	Tl 19.3	Pb 35.1	Bi 91.3	Po 183	At 270

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

以及电子和电子之间的排斥这两个相反的因素。随着原子半径的减小，原子核对核外电子的吸引作用增强，电子亲和能增大。但是，如果原子半径减小的程度使核外电子的密度增大很多，电子之间的排斥作用增加，则可能使电子亲和能减小，这就是氟元素和氧元素的第一电子亲和能分别比氯元素和硫元素小的重要原因。因此，无论在同一周期还是在同一族中，电子亲和能没有表现出简单的变化规律。此外，电子亲和能的数据不易测定，准确性较差，来自不同文献的数据往往不同，因此电子亲和能的应用远不如电离能广泛。

二、元素的电负性及其变化规律

鲍林在1932年引入电负性概念，用来表示两个不同原子形成化学键时吸引电子能力的相对强弱。鲍林给电负性下的定义是“**电负性**（electronegativity）是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度”。元素的电负性越大，表示其原子在化合物中吸引电子的能力越强；反之，电负性越小，相应原子在化合物中吸引电子的能力越弱。

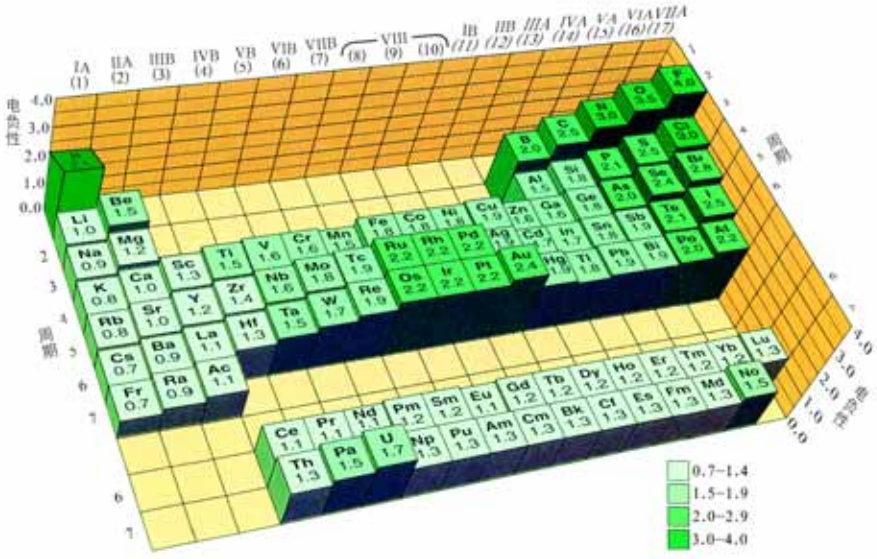


图 1–3–7　元素的电负性示意图

分析元素电负性数值可以看出，金属元素的电负性较小，非金属元素的电负性较大。同一周期，从左到右，元素的电负性递增；同一主族，自上而下，元素的电负性递减。对副族而言，同族元素的电负性也大体呈现这种变化趋势。因此，电负性大的元素集中在元素周期表的右上角，电负性小的元素集中在元素周期表的左下角。

元素的电负性可用于判断一种元素是金属元素还是非金属元素，以及元素的活泼性如何。通常，电

资料在线

电负性数据的来源

鲍林的电负性是以最活泼的非金属元素氟为4.0作为标度计算出来的。电负性是相对值，所以没有单位。由于元素电负性有不同的标度，因而有不同的数据，在讨论问题时要注意使用同一标度下的数据。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

负性小于2的元素，大部分是金属元素；电负性大于2的元素，大部分是非金属元素。非金属元素的电负性越大，非金属元素越活泼；金属元素的电负性越小，金属元素越活泼。例如，氟的电负性为4.0，是最活泼的非金属元素；钫的电负性为0.7，是最活泼的金属元素。利用电负性可以判断化合物中元素化合价的正负：电负性大的元素易呈现负价，电负性小的元素易呈现正价。利用元素的电负性可以判断化学键的性质。电负性差值大的元素原子之间形成的化学键主要是离子键。电负性相同或差值小的非金属元素原子之间形成的化学键主要是共价键。

化合价是元素性质的一种体现。元素的化合价与原子的核外电子排布尤其是价电子排布有着密切的关系。除Ⅷ族的某些元素和0族外，元素的最高化合价等于它所在族的序数，如Sc、Ti、V、Cr、Mn的最高化合价分别为+3、+4、+5、+6、+7；非金属元素的最高化合价和它的负化合价的绝对值之和等于8（氢元素除外）；稀有气体元素原子的电子层结构是全充满的稳定结构，其原子既不易失去电子也不易获得电子，因此稀有气体元素的化合价在通常情况下为0；过渡元素的价电子较多，但所具有的能量相差不大，因此过渡元素具有多种价态，如锰元素的化合价为+2～+7。

通过上面的学习，你对元素周期律有了更深刻的理解：① 同族元素在性质上的相似性，取决于原子的价电子排布的相似性；而同族元素在性质上的递变性，取决于原子的核外电子层数的增加。② 主族元素是金属元素还是非金属元素取决于原子中价电子的多少。通常，原子核外价电子少的元素为金属元素，价电子多的元素为非金属元素，处于二者之间的元素兼有金属元素和非金属元素的性质。总之，元素性质变化的周期性取决于元素原子核外电子排布的周期性，这就是元素周期律的实质。

除了元素的性质呈现周期性变化外，物质的许多性质也呈现周期性变化。例如，单质的熔点、沸点、熔化热、汽化热；氢化物的生成热、熔点和沸点等，都呈现规律性的变化趋势。对此，在今后的学习中你将逐渐有所体会。

元素周期律的发现改变了人们关于元素之间彼此孤立、互不相关的观点，使化学研究告别了只限于对无数个别、零星事实做无规律罗列的时代，奠定了现代化学的基础。有了元素周期律的指导，人们可以有计划、有目的地寻找化学元素，研究元素及其化合物的性质和用途，合成具有优异功能的物质。

精要概括

元素原子核外电子排布的周期性变化导致元素的电离能、电负性等出现周期性变化。

电离能是气态原子或离子失去一个电子所需要的最小能量，电离能越小，表示气态时该原子或离子越容易失去电子。元素的化合价与原子核外的价电子排布密切相关。电负性是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度。元素的电负性越大，表示其原子在化合物中吸引电子的能力越强。

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

迁移应用

1．下列元素中，电负性最大的是（　　）。

A．O　　B．B　　C．N　　D．C

2．Na的第一电离能小于Mg的第一电离能，而Na的第二电离能却远远超过Mg的第二电离能。这是为什么？

3．Be的第一、二、三、四各级电离能依次为：899 kJ·mol^{-1}、1 757 kJ·mol^{-1}、14 840 kJ·mol^{-1}、21 000 kJ·mol^{-1}。解释各级电离能逐渐增大并有突跃的原因。

4．什么是电负性？电负性数值的大小与元素原子得、失电子的能力之间有何关系？哪一种元素的电负性最大？在元素周期表中，从左到右和自上而下元素的电负性变化呈现什么规律？为什么会呈现这种变化规律？

5．结合本节知识及有关数据，分析并解释第3周期元素性质递变的原因。

6．请用图示的方式表述原子结构、元素周期表和元素性质三者的关系。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

本章自我评价

1．通过本章的学习，你对电子在原子核外的运动状态、原子结构和元素周期律的关系有了进一步的认识。请根据所学内容，查阅有关资料，选择以下所列的一个题目或自拟题目，写一篇小论文。

（1）对原子结构的认识历程；

（2）对原子结构的新认识；

（3）原子结构和元素周期律。

2．具有下列电子排布式的原子中，半径最大的是（　　），最高化合价相同的是（　　）和（　　）。

A．$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$　　B．$1s^2 2s^2 2p^1$

C．$1s^2 2s^2 2p^3$　　D．$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

3．某基态原子的3d能级中有一个电子，其第四电子层中的电子数为（　　）。

A．0　　B．2　　C．3　　D．8

4．判断下列说法是否正确。

（1）s电子绕核运动，其轨道为一圆周，而p电子是走∞形的。（　　）

（2）量子数 n 为1时，有自旋相反的两个轨道。（　　）

（3）量子数 n 为3时，有3s、3p、3d三个轨道。（　　）

5．现有A、B、C、D、E五种元素，其核电荷数按A、B、C、D、E依次增大。A元素原子最外层电子数为次外层电子数的2倍，C、D元素原子的最外层电子排布相同，且二者的核电荷数之和为24，B、C、E元素原子核外未成对电子数依次减少，E元素原子的核电荷数比D的大1。试推知它们的元素符号：A _____，B_____，C_____，D _____，E _____。

6．已知下列元素在元素周期表中的位置，写出它们的价电子排布和元素符号。

（1）第4周期ⅣB族；

（2）第2周期ⅦA族；

（3）第6周期ⅡA族。

7．指出下列元素的名称和原子序数，写出其核外电子排布式。

（1）第3周期的稀有气体元素；

（2）常温下为液态的非金属单质的组成元素；

（3）原子中4p轨道半充满的元素；

（4）原子中3d轨道半充满的元素。

8．已知某元素的原子序数是30，试推测：

（1）该元素原子的电子排布式；

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

（2）该元素处在哪一周期、哪一族？

（3）该元素是金属元素，还是非金属元素？

（4）该元素的最高化合价是多少？

9．元素的电离能数值可以显示出原子在气态时失去电子的难易程度。试从原子结构的角度解释下列问题：

（1）同一周期元素从左到右电离能变化的总体趋势是增大的，但稍有起伏。

（2）同一元素的不同电离能变化的总体趋势是增大的，但有些增大程度特别大，如锂元素的各级电离能为：

I_1 = 520 kJ·mol^{-1}　　I_2 = 7 299 kJ·mol^{-1}　　I_3 = 11 816 kJ·mol^{-1}

氮元素的各级电离能为：

I_1 = 1 402 kJ·mol^{-1}　　I_2 = 2 856 kJ·mol^{-1}　　I_3 = 4 579 kJ·mol^{-1}

I_4 = 7 476 kJ·mol^{-1}　　I_5 = 9 446 kJ·mol^{-1}　　I_6 = 53 273 kJ·mol^{-1}

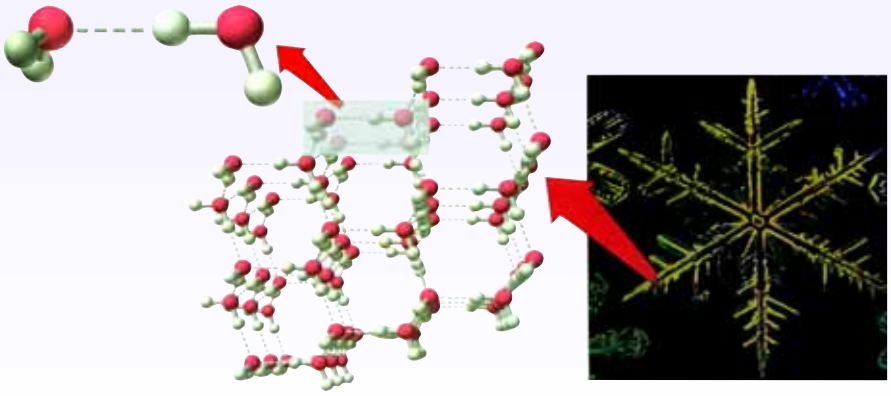
I_7 = 64 365 kJ·mol^{-1}

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第2章 化学键与分子间作用力

尽管形形色色的物质在外形上或功能上可能迥然不同，却都是由110多种元素组成的。通过化学必修课程的学习，你已经了解到原子之间能够通过强烈的相互作用——化学键结合在一起。那么，原子之间为什么能够以不同类型的化学键互相结合？原子形成的分子为什么会有不同的空间构型？分子之间是否也存在着相互作用？要解决这些问题，就要学习化学键与分子间作用力的知识。

关于化学键和分子间作用力的理论是物质结构的基本理论。基于这些理论，人们便能深入地探讨物质的微观结构与宏观性质之间的关系，从而进一步认识并制备出具有特定化学组成和结构的物质。



第1节 共价键模型

第2节 共价键与分子的空间构型

第3节 离子键、配位键与金属键

第4节 分子间作用力与物质性质

本章自我评价

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第 1 节　共价键模型

联想 · 质疑

通过化学必修课程的学习你已经知道，氢气在氧气和氯气中燃烧分别生成水（H_2O）和氯化氢（HCl），而且在这两种化合物的分子内部，原子间通过共用电子形成了一种化学键——共价键。你是否产生过这样的疑问：氢原子为什么会与氧原子或氯原子结合形成稳定的分子？氢原子与氯原子结合成氯化氢分子时原子个数比为1∶1，而氢原子与氧原子结合成水分子时原子个数比却为2∶1，这又是为什么？为什么原子间可以通过共用电子形成稳定的分子？共价键究竟是怎样形成的，其特征又是怎样的呢？

一、共价键

1. 共价键的形成及本质

下面以氢分子的形成为例研究共价键的形成及共价键的本质。根据原子结构的量子力学理论，氢原子核外的一个电子处于1s轨道上。当两个氢原子相距很远时，它们之间的相互作用可以忽略不计，体系的能量等于两个氢原子的能量之和；随着两个氢原子的逐渐接近，每个氢原子的原子核都会同时对自身和对方的1s轨道上的电子产生吸引作用，使体系的能量缓慢下降；当两个氢原子继续靠近时，它们的原子轨道会相互重叠，导致两个氢原子的电子更多地处于两个原子核之间，即电子在核间区域出现的概率增加。实验和理论计算均表明，当两个氢原子的核间距为0.074 nm时，它们各提供一个电子以自旋方向相反的方式相互配对，形成氢分子。如果两个氢原子进一步接近，两个带正电荷的原子核之间的排斥作用又将导致体系的能量上升，这就是说，当改变构成氢分子的两个氢原子的原子核间距时，必须消耗外界的能量。若以1 mol计，形成氢分子后，整个体系的能量相对于孤立氢原子的能量下降了436 kJ，体系处于稳定状态。氢分子的形成过程可用图2-1-1表示。

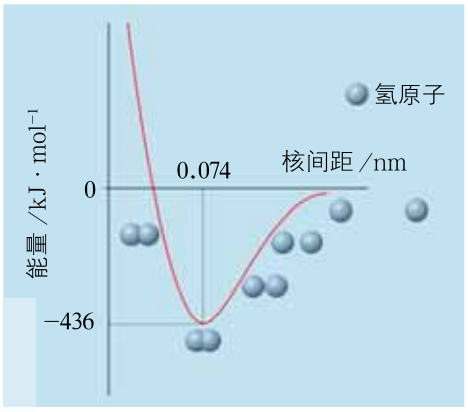


图 2-1-1　氢分子形成示意图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

根据对氢分子形成过程的分析可以得知，正是由于电子在两个原子核之间出现的概率增加，使它们同时受到两个原子核的吸引，从而导致体系能量降低，形成化学键。我们将原子间通过共用电子形成的化学键称为**共价键**（covalent bond）。高概率地出现在两个原子核之间的电子与两个原子核之间的电性作用是共价键的本质（图 2-1-2）。

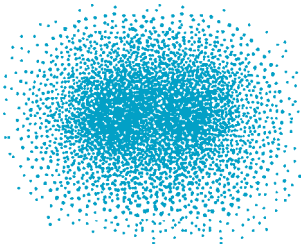


图 2-1-2　氢分子的电子云图

通常，电负性相同或差值小的非金属元素原子形成的化学键为共价键。例如，氢原子与卤素原子、氧原子、氮原子之间，氧原子与碳原子、硫原子之间都能形成共价键。

为简便起见，人们常常用一条短线表示由一对共用电子所形成的共价键。例如，氢分子和氯化氢分子可分别表示为 H−H 和 H−Cl，而水分子可表示为 H−O−H。依次类推，“=”表示原子间共用两对电子所形成的共价键（共价双键），“≡”表示原子间共用三对电子所形成的共价键（共价叁键）。

2. σ 键与 π 键

交流 · 研讨

你已经了解到，水分子的化学式之所以用 H_2O 表示，是因为氧原子有两个未成对电子，它们分别与氢原子的一个未成对电子配对成键形成水分子。那么，由氮原子构成的氮分子的结构又是怎样的呢？为什么氮气非常稳定，不易发生化学反应呢？

氮原子的价电子排布是 $2s^22p^3$。根据洪特规则，氮原子中处于2p轨道的三个电子实际上分别占据 $2p_x$、$2p_y$ 和 $2p_z$ 三个原子轨道，是三个未成对电子。

当形成氮分子的氮原子相互接近时，若一个氮原子$2p_z$轨道上的一个电子与另一个氮原子$2p_z$轨道上的一个电子配对形成一个共价键，此时它们的$2p_x$和$2p_y$轨道上的电子也会分别两两配对形成两个共价键，这样便形成氮氮叁键。因此，氮分子中的氮原子间以共价叁键相结合。

方法导引

要回答“交流 · 研讨”中的问题，首先要了解氮分子是由几个氮原子构成的；其次，要知道氮分子中究竟存在几个共价键；再次，如果说氮分子中存在三个共价键，则要了解这三个共价键是否完全等同。只有确定了氮分子的结构，才能分析氮气化学性质非常稳定的原因。

仔细分析氮分子中的三个共价键，可以发现它们并不是完全等同的。当两个氮原子的$2p_z$轨道以“头碰头”的方式相互重叠时，$2p_x$和$2p_y$轨道只能分别采取相互平行的“肩并肩”的方式重叠（参见图 2-1-3）。

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

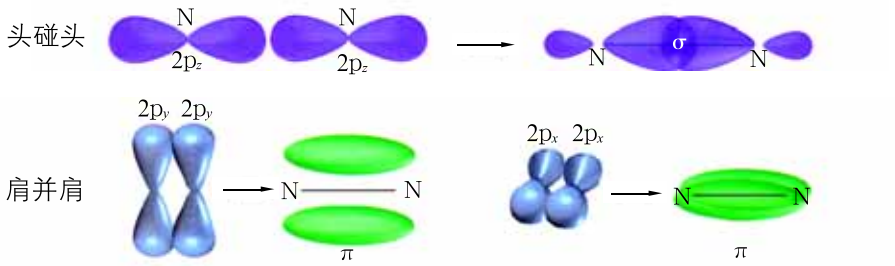


图 2-1-3　氮分子中 σ 键和 π 键形成示意图

人们将原子轨道以“头碰头”方式相互重叠导致电子在核间出现的概率增大而形成的共价键称为 σ **键**（sigma bond），除了氮分子中存在 σ 键外，HCl、Cl_2、H_2 中的共价键也都是 σ 键。将原子轨道以“肩并肩”方式相互重叠导致电子在核间出现的概率增大而形成的共价键称为 π **键**（pi bond），如上述分析中 $2p_x$、$2p_y$ 轨道分别重叠所形成的共价键都是 π 键。这样，氮分子的 N ≡ N 中有一个 σ 键、两个 π 键。

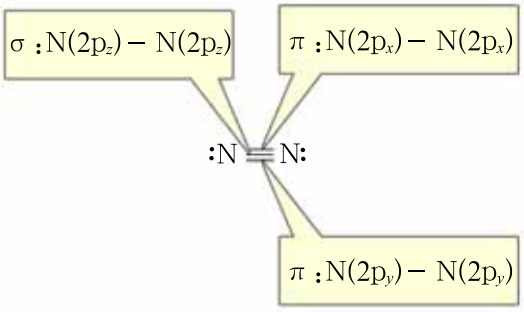


图 2-1-4　氮分子中的共价键示意图

由两个原子形成的共价键中，有 σ 键、π 键等。原子轨道重叠程度大者，电子在核间出现的概率大，形成的共价键强。

交流 · 研讨

Cl_2、HCl 分子中的共价键是 σ 键，还是 π 键？

氮分子中的三个共价键使得构成氮分子的氮原子紧紧地结合在一起，因而氮气的化学性质异常稳定。除了少数植物（如豆科类）具有将空气中的氮气转化为含氮化合物的本领外，大部分植物不能直接吸收利用空气中的氮气。因此，设法将空气中的氮气转化为植物可吸收的含氮化合物成为一个世纪以来备受关注的课题，而解决这个课题的关键就在于削弱氮分子中的化学键。例如，在合成氨工业中，需高温（500℃左右）、高压（15 MPa）并用铁的化合物作为催化剂，才能将氢气和氮气合成为氨。

身边的化学

防晒霜与 π 键

防晒霜之所以能有效地减轻紫外光对人体的伤害，其原因之一是它的有效成分的分子中有 π 键。这些分子中的 π 电子在吸收紫外光后被激发，从而能阻挡部分紫外光。

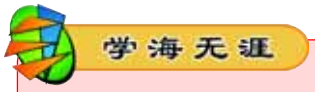
山东出版
SHANDONG PUBLISHING

3. 共价键的特征

按照价键理论，因为每个原子所能提供的未成对电子的数目是一定的，因此在共价键的形成过程中，一个原子中的一个未成对电子与另一个原子中的一个未成对电子配对成键后，一般来说就不能再与其他原子的未成对电子配对成键了，即每个原子所能形成共价键的总数或以单键连接的原子数目是一定的，这称为共价键的饱和性。显然，共价键的饱和性决定了各种原子形成分子时相互结合的数量关系。例如，氯原子中只有一个未成对电子，所以两个氯原子之间可以形成一个共价键，结合成氯分子，表示为Cl−Cl。又如，氮原子中有三个未成对电子，两个氮原子之间能够以共价叁键结合成氮分子，表示为N ≡ N；一个氮原子也可与三个氢原子以三个共价键结合成氨分子，表示为



另一方面，除s轨道是球形对称外，其他原子轨道都具有一定的空间分布。在形成共价键时，原子轨道重叠得愈多，电子在核间出现的概率愈大，所形成的共价键就愈牢固，因此，共价键将尽可能沿着电子出现概率最大的方向形成，这就是共价键的方向性。共价键的方向性决定着分子的空间构型。



氧分子中的共价键与分子轨道

根据电子配对理论，氧分子的结构应当是O=O。这样，氧分子中的电子已经完全配对，氧分子应当是逆磁性分子。但事实上，将液态氧倒入配有磁铁的仪器中时，氧分子被磁场吸引而悬浮在磁场中（图2−1−5）。这说明氧分子是顺磁性分子，即分子中存在着未成对电子。

利用分子轨道理论能够非常好地解释氧分子是顺磁性分子这一事实。分子轨道理论认为，分子中的每个电子都是在整个分子中运动的，分子中的单电子运动状态可以用分子轨道来描述。分子轨道是由原子轨道组合而成的，原子轨道间的重叠程度越大，越有利于分子轨道的形成。图2−1−6给出了氧分子的分子轨道能级和电子排布示意图。氧分子中的16个电子在不违背泡利不相容原理的前提下，按能量最低原则和洪特规则分布在分子轨道中。这样，16个电子中的两个只能根据洪特规则以自旋方向相同的方式占据2π的两个分子轨道。因此，氧分子的化学键是由一个σ键和两个三电子π键组成的。因为氧分子中存在未成对电子，所以氧分子具有顺磁性。

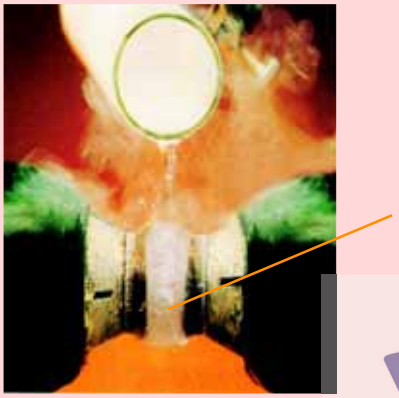


图2−1−5　氧分子的顺磁性实验

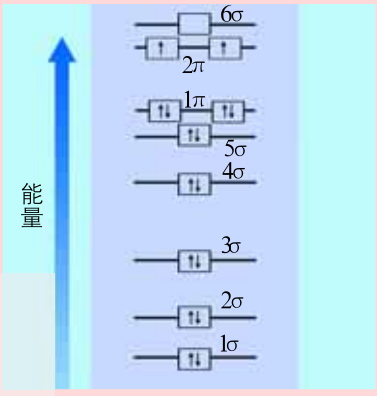


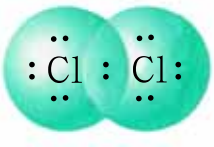
图2−1−6　氧分子的分子轨道能级和电子排布示意图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING



4. 极性键和非极性键

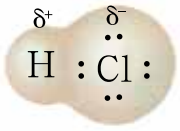
在氢气、氯气等双原子分子中，由于构成分子的是同种元素的两个原子，它们吸引电子的能力相同，所以共用的电子不偏向其中任何一个原子，电子在每个原子周围出现的概率都是相等的，参与成键的原子都不显电性，这种共价键叫做非极性共价键，简称**非极性键**（non-polar bond）。



Cl — Cl

图 2-1-7　氯分子中的非极性键

当构成分子的两个原子是不同元素的原子时，由于两个原子吸引电子的能力不同，共用电子必然偏向吸引电子能力大的原子一方，这个原子因附近电子出现的概率较大而带部分负电荷，而另一原子则带部分正电荷，这种共价键叫做极性共价键，简称**极性键**（polar bond）。例如，在形成氯化氢分子时，氯原子吸引电子的能力比氢原子强，使氯原子带部分负电荷（δ^-）、氢原子带部分正电荷（δ^+），所形成的共价键是极性键。形成共价键时，由于电子云偏移程度不同，极性键又有强极性键（如 H–F 中的极性键）和弱极性键（如 H–I 中的极性键）之分。



H — Cl

图 2-1-8　氯化氢分子中的极性键

一般而言，在双原子分子中，可用成键原子所属元素电负性的差值大小判断形成的共价键的极性强弱。当电负性差值为零时，通常形成非极性共价键；差值不为零时，形成极性共价键，而且差值越小，形成的共价键的极性就越弱。

二、键参数

联想 · 质疑

氯化氢、碘化氢的分子结构非常相似，它们都是双原子分子，分子中都只有一个共价键，但它们表现出来的稳定性却大不一样。例如，在 1 000℃时，只有 0.001% 的氯化氢分解生成氢气和氯气，却有高达 33% 的碘化氢分解为氢气和单质碘，这是为什么？

通过化学必修课程的学习你已知道，化学反应中的能量变化与旧化学键的断裂和新化学键的形成密切相关。在 101.3 kPa、298 K 条件下，当氢原子形成 1 mol 稳定的氢分子时释放 436 kJ 的能量，这意味着将 1 mol H_2 分解为氢原子需要吸收 436 kJ 的能量。同样，在该条件下形成 1 mol 氯化氢分子和碘化氢分子所释放的能量分别为 431 kJ 和 297 kJ；反过来，使它们分解成原子所需的能量也分别为 431 kJ 和 297 kJ。这一事实说明，共价键的强

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

度是不一样的。人们常用“键能”来表示化学键的强弱程度。另外，人们还用“键长”来表示化学键的长度，用“键角”表示分子中两个相邻化学键的夹角等。像“键能”“键长”和“键角”这样一些表明化学键性质的物理量，通常称为“键参数”。

1. 键能

实验测得下列过程在 101.3 kPa、298 K 时所需吸收的能量 E 分别为：

$$Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g) \qquad E = 243\ kJ \cdot mol^{-1} \qquad ①$$

$$HCl(g) \longrightarrow H(g) + Cl(g) \qquad E = 431\ kJ \cdot mol^{-1} \qquad ②$$

从化学键的角度看，过程 ① 就是断开 Cl−Cl 键的过程，过程 ② 就是断开 H−Cl 键的过程。因 Cl−Cl 键与 H−Cl 键不同，所以分别断开它们时需要吸收的能量也不同。

人们把在 101.3 kPa、298 K 条件下，断开 1 mol AB(g)分子中的化学键，使其分别生成气态 A 原子和气态 B 原子所吸收的能量称为 A−B 键的**键能**（bond energy），常用 E_{A-B} 表示。常见共价键的键能见表 2−1−1，表中的键能数据是对大量分子进行统计得到的平均值。

表2−1−1　　常见共价键的键能

共价键	键能/kJ · mol⁻¹	共价键	键能/kJ · mol⁻¹
C − H	413	O − H	467
C − C	347	H − F	565
C − N	305	H − Cl	431
C − O	358	H − Br	363
C − S	259	H − I	297
Cl − Cl	243	C = C	614
Br − Br	193	C ≡ C	839
I − I	151	C = O	745
N − H	391	N ≡ N	945

显然，键能的大小可以定量地表示化学键的强弱程度。键能愈大，断开时需要的能量就愈多，这个化学键就愈牢固；反之，键能愈小，断开时需要的能量就愈少，这个化学键就愈不牢固。由表中数据可知，$E_{H-I} = 297\ kJ \cdot mol^{-1}$，而 $E_{H-Cl} = 431\ kJ \cdot mol^{-1}$，所以碘化氢分子较不稳定，易分解，氯化氢分子则较稳定，难以分解。

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

身边的化学

紫外光为什么会对人体有害

导致皮肤癌的重要原因之一是紫外光对人体的伤害。波长为 300 nm 的紫外光的光子所具有的能量约为 399 kJ·mol^{-1}，这一能量比蛋白质分子中重要的化学键C−C、C−N和C−S的键能都大，因此，紫外光的能量足以使这些化学键断裂，从而破坏蛋白质分子。

2. 键长

两个成键原子的原子核间的距离叫做该化学键的**键长**（bond length）。在氯分子中，两个氯原子的原子核间的距离（简称核间距）就是Cl−Cl键的键长（图2−1−9）。同样，在氯化氢分子中，氢原子与氯原子的核间距，就是H−Cl键的键长。一般而言，化学键的键长愈短，化学键就愈强，键就愈牢固。键长是影响分子空间构型的因素之一。键长的数值可以通过实验测定，也可以通过理论计算求得。常见共价键的键长见表2−1−2。

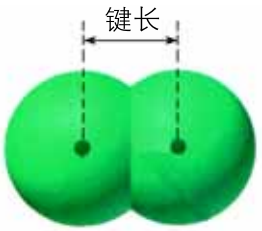


图2−1−9 氯分子中Cl−Cl键的键长

表2−1−2 常见共价键的键长

共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C − C	0.154	F − F	0.143
C = C	0.134	Cl − Cl	0.199
C ≡ C	0.121	Br − Br	0.228
N ≡ N	0.110	I − I	0.266
H − H	0.074	H − F	0.092
H − Cl	0.127	H − Br	0.141

3. 键角

在多原子分子中，两个化学键的夹角叫做**键角**（bond angle）。键角也常用于描述多原子分子的空间构型。例如：

二氧化碳分子中两个碳氧键（C=O）的夹角为180°，所以CO_2分子呈直线形；

水分子中两个氢氧键（H−O）的夹角为104.5°，所以H_2O分子不呈直线形而呈V形；

氨分子中每两个氮氢键（N−H）的夹角均为107.3°，所以NH_3分子呈三角锥形。

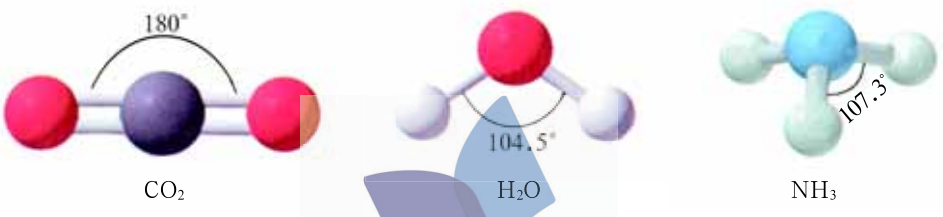


图2−1−10 二氧化碳、水、氨分子中的键角与分子的空间构型

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

身体里的化学

生物分子为什么以碳为骨架

地球上的生物无论大小、繁简都以碳作为其骨架。那么，为什么在地球自然环境条件下，生命会选择碳作为骨架呢？人们可以从多个角度对这一问题进行探讨，如果从化学角度来看，可以做如下解释。

在现今发现的所有化合物中，碳的化合物占到了总数的95%左右。举一个简单的例子：含10个碳原子的烷烃有75个构造异构体，含15个碳原子的烷烃有4 347个构造异构体，当碳原子数增加到20时，构造异构体数目竟高达366 319个，这还只是就烷烃的构造异构体而言。对于构成生命的重要物质蛋白质，其碳原子数将远大于20，并且还加有$-NH_2$、$-OH$、$-COOH$、$-S-S-$等不同的基团，碳原子的杂化方式也不像烷烃只有sp^3，还多了sp与sp^2，再加上构象、旋光性等因素，其异构体的数目将会是一个天文数字。这足以说明碳的多样性。

C—C键的键能是350 kJ·mol^{-1}，C=C键的键能是614 kJ·mol^{-1}，C≡C键的键能是839 kJ·mol^{-1}，相对于其他诸多元素单键的键能，C—C键的键能是比较大的，这说明C—C键是稳定的。同时，C—N键的键能只有305 kJ·mol^{-1}，C—P、C—S键的键能在260 kJ·mol^{-1}左右，它们很容易通过反应发生变化，从而变为新的化合物，不会因为碳过于稳定而使得新陈代谢不能进行。

可见，在地球环境下，碳是适合作为生命分子的骨架的。

硅与碳同族相邻，其性质有很多相似点，但是硅及其化合物多以固态存在，这是不利于相互反应的。硅的化合物种类也比碳的稀少，而且Si—Si键的键能只有226 kJ·mol^{-1}，比C—C键的小很多，这几点都说明了硅不如碳适合作为生物分子的骨架。

精要概括

原子间可以通过共用电子形成共价键。根据形成共价键的原子轨道重叠方式的不同，共价键可分为σ键和π键等；而根据形成共价键的原子所带电荷的状况，共价键又有极性键和非极性键之分。由于共价键的形成与未成对电子数目和原子轨道的重叠相关，共价键具有饱和性和方向性。

共价键的键能和键长反映了共价键的强弱程度，键长和键角常被用来描述分子的空间构型。

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

迁移应用

1．下列说法中，错误的是（　　）。

A．原子间通过共用电子所形成的化学键叫做共价键

B．成键原子间原子轨道重叠得愈多，共价键愈牢固

C．对双原子分子来说，键能愈大，含有该键的分子愈稳定

D．键长愈长，化学键愈牢固

2．下列物质的分子中，有π键的是（　　）。

A．C_3H_8　　B．C_2H_4　　C．N_2　　D．H_2O

3．σ键可由两个原子的s轨道、一个原子的s轨道和另一个原子的p轨道以及一个原子的p轨道和另一个原子的p轨道以“头碰头”的方式重叠构建而成。试讨论H_2、HCl、Cl_2分子中的σ键分别属于其中的哪一种。

4．氯气与氢气化合时，为什么只能生成HCl而不能生成H_2Cl?

5．查阅Cl_2、Br_2、I_2的键能和键长数据，判断它们之中哪种分子最稳定、哪种分子最不稳定。

6．在氢分子的形成过程中，两个氢原子的能量是如何变化的？在两个氢原子核周围电子的运动方式发生了怎样的改变？

7．二氧化碳分子、水分子和氨分子的空间构型各是什么形状？这些分子中的共价键是否有极性？

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第 2 节　共价键与分子的空间构型

联想 · 质疑

在宏观世界中，花朵、蝴蝶、冰晶等诸多物质展现出规则与和谐的美。科学巨匠爱因斯坦曾感叹："在宇宙的秩序与和谐面前，人类不能不在内心里发出由衷的赞叹，激起无限的好奇。"实际上，宏观的秩序与和谐源于微观的规则与对称。

通常，不同的分子具有不同的空间构型。例如，甲烷分子呈正四面体形、氨分子呈三角锥形、苯环呈正六边形。那么，这些分子为什么具有不同的空间构型呢？

一、一些典型分子的空间构型

活动 · 探究

搭建分子模型

请用塑料或橡胶制成的棍棒、球、块等搭建甲烷（CH_4）、乙醇（C_2H_5OH）、乙烯（$CH_2{=}CH_2$）和乙酸（CH_3COOH）的分子模型。

由于计算机技术的发展，现在人们已经能够利用计算机来显示分子的空间结构。利用有关软件，人们能够非常容易地绘制出分子的结构图，并用不同的方式展现其空间结构。图 2-2-1 所示的 CIBrClF 分子的棍棒、球棍和填充模型，就是使用 ChemOffice、Chemsketch 等软件绘制而成的。如果有条件，你可尝试使用这些软件，或在网上下载一些软件如 Raswin 等，选择自己感兴趣的分子绘制其结构图。

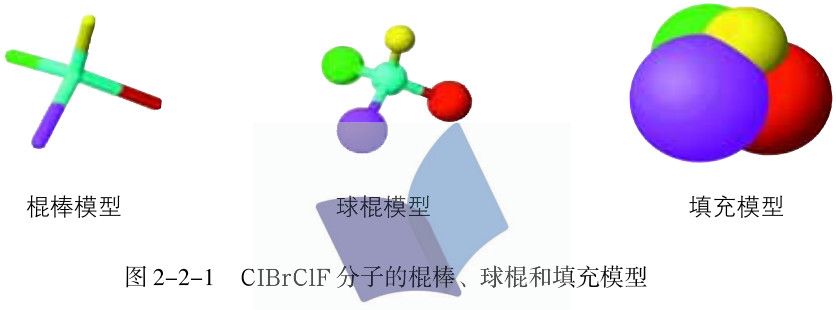


图 2-2-1　CIBrClF 分子的棍棒、球棍和填充模型

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

我们知道，共价键具有饱和性和方向性，所以原子以共价键所形成的分子具有一定的空间构型。

1. 甲烷分子的空间构型

联想·质疑

研究证实，甲烷(CH_4)分子中的四个C—H键的键角均为109.5°，从而形成非常规则的正四面体构型。原子之间若要形成共价键，它们的价电子中应当有未成对的电子。碳原子的价电子排布为$2s^22p^2$，也就是说，它只有两个未成对的2p电子，若碳原子与氢原子结合，则应形成CH_2；即使碳原子的一个2s电子受外界条件影响跃迁到2p空轨道，使碳原子具有四个未成对电子，它与四个氢原子形成的分子也不应当具有规则的正四面体结构。那么，甲烷分子的正四面体构型是怎样形成的呢？

美国化学家鲍林提出的杂化轨道理论非常好地解释了甲烷分子的空间构型问题。他认为，在甲烷分子的形成过程中，碳原子中原来能量相近的2s轨道与三个2p轨道将重新组合形成新的、能量相同的原子轨道。这种在外界条件影响下，原子内部能量相近的原子轨道重新组合的过程叫做原子轨道的杂化，组合后形成的一组新的原子轨道，叫做杂化原子轨道，简称**杂化轨道**（hybrid orbital）。杂化轨道在角度分布上比单纯的s或p轨道在某一方向上更集中（比较图2–2–2中的s、p轨道和杂化后形成的sp^3杂化轨道），从而使它在与其他原子的原子轨道成键时重叠的程度更大，形成的共价键更牢固。由于甲烷分子中碳原子的杂化轨道是由一个2s轨道和三个2p轨道重新组合而成的，故称这种杂化为sp^3杂化，

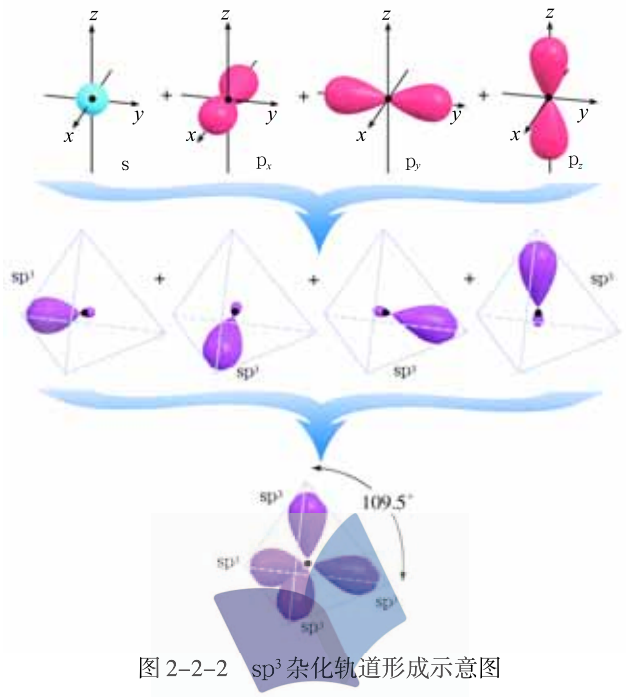


图2–2–2 sp^3杂化轨道形成示意图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

形成的四个杂化轨道则称为sp^3杂化轨道。鲍林还根据精确计算得知每两个sp^3杂化轨道的夹角为109.5°。由于这四个杂化轨道的能量相同，根据洪特规则，碳原子的价电子以自旋方向相同的方式分占各个轨道。因此，当碳原子与氢原子成键时，碳原子中每个杂化轨道的一个未成对电子与一个氢原子的1s电子配对形成一个共价键，这样所形成的四个共价键是等同的，从而使甲烷分子具有正四面体构型，如图2-2-3所示。

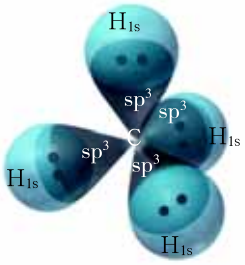


图2-2-3 甲烷分子中的共价键

资料在线

鲍林的贡献

美国化学家鲍林一生获得过两次诺贝尔奖。他在关于化学键本质的研究及其在物质结构中的应用方面做出过重大贡献。鲍林把量子力学应用于分子结构的研究，把价键理论扩展到金属和金属间化合物，并发展了原子核结构和核裂变过程实质的理论；同时，他在生物化学研究如蛋白质结构研究方面也卓有建树。鲍林在研究量子化学和其他化学理论时，创造性地提出许多新概念如共价半径、金属半径、电负性标度等，这些概念的应用对现代化学、凝聚态物理的发展都具有重大意义。

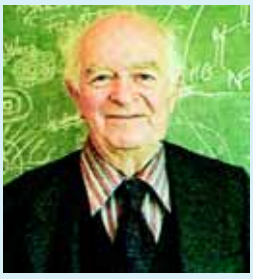
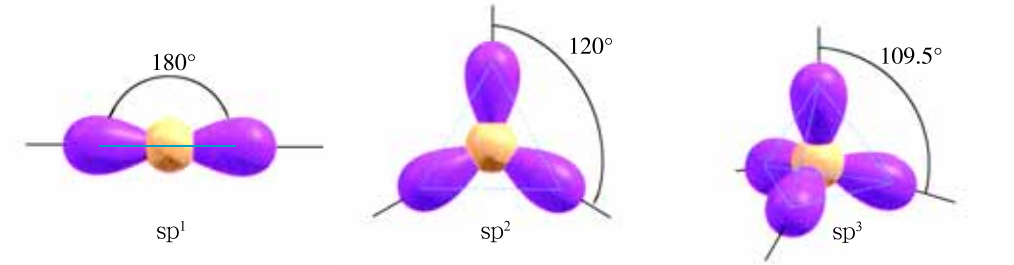


图2-2-4 美国化学家 鲍林（L.Pauling，1901-1994）

s轨道与p轨道的杂化（简称sp型杂化）有多种情况。例如，一个s轨道和一个p轨道杂化可形成两个sp杂化轨道，这种杂化称为sp^1杂化。通常，有几个原子轨道参加杂化，杂化后就生成几个杂化轨道。sp^1、sp^2、sp^3杂化轨道所形成分子的空间构型如图2-2-5所示。



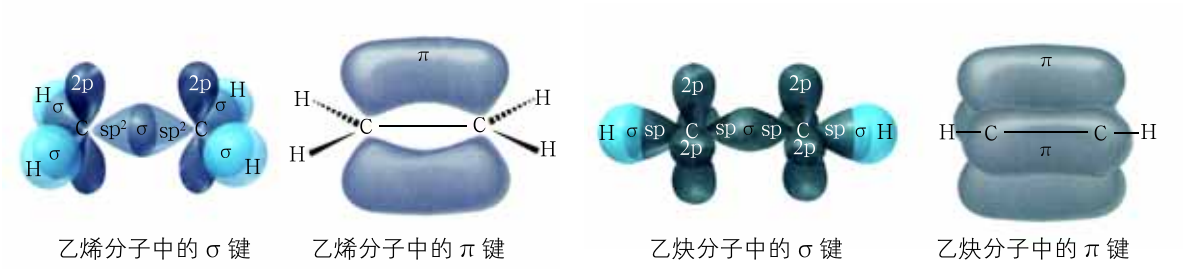
直线形（如$BeCl_2$） 平面三角形（如BF_3） 四面体形（如CF_4）

图2-2-5 sp型杂化轨道形成的分子空间构型

形成乙烯分子时碳原子采用sp^2杂化。两个碳原子各用一个sp^2杂化轨道上的电子相互配对，形成一个σ键；每个碳原子的另外两个sp^2杂化轨道上的电子分别与两个氢原子的1s轨道上的电子配对形成一个σ键；每个碳原子剩下的一个未参与杂化的2p轨道（均含有一个未成对电子）以“肩并肩”的方式重叠，该轨道上的电子配对形成一个π键。这样，在乙烯

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

分子中的碳原子间，存在着一个σ键和一个π键。类似地，乙炔分子中的碳原子采用sp^1杂化，两个碳原子间存在着一个σ键和两个π键（图2-2-6）。



乙烯分子中的σ键　乙烯分子中的π键　乙炔分子中的σ键　乙炔分子中的π键

图2-2-6　乙烯和乙炔分子中的化学键

交流·研讨

氮原子的价电子排布为$2s^22p^3$，三个2p轨道中各有一个未成对电子，可分别与一个氢原子的1s电子形成一个σ键。如果真是如此，那么三个2p轨道相互垂直，所形成的氨分子中N—H键间的键角应约为90°。但是，实验测得氨分子中N—H键的键角为107.3°。试解释其中的原因，并与同学们进行交流。

在形成氨分子时，氮原子的2s和2p原子轨道也发生了sp^3杂化，生成四个sp^3杂化轨道。在所生成的四个sp^3杂化轨道中，有三个轨道各含有一个未成对电子，可分别与一个氢原子的1s电子形成一个σ键，另一个sp^3杂化轨道中已有两个电子（孤对电子），不能再与氢原子形成σ键了。所以，一个氮原子只能与三个氢原子结合，形成氨分子。

因为氮原子的2s和2p原子轨道发生的是sp^3杂化，所以四个sp^3杂化轨道在空间的分布呈正四面体形。又因四个sp^3杂化轨道中的一个轨道已有一对电子，只有另外三个轨道中的未成对电子可以与氢原子的1s电子配对成键，所以形成的氨分子的空间构型与甲烷分子的空间构型不同，呈三角锥形（图2-2-7）。氨分子中存在着未成键的孤对电子，它对成键电子对的排斥作用较强，所以使三个N—H键的空间分布发生变化，它们之间的键角为107.3°。

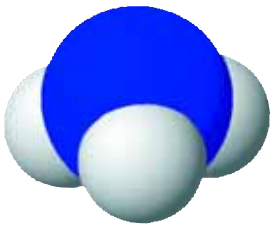


图2-2-7　氨分子填充模型

2. 苯分子的空间构型

通过化学必修课程的学习，你已知道苯分子（C_6H_6）的结构简式为。从结构简式来看，苯分子好像具有双键，苯应当具有类似乙烯的化学性质，能使酸性$KMnO_4$溶液退色或使溴的四氯化碳溶液退色，但实验事实并非如此。那么，苯为什么不能使酸性$KMnO_4$溶液或溴的四氯化碳溶液退色呢？苯分子中究竟存在着怎样的化学键呢？

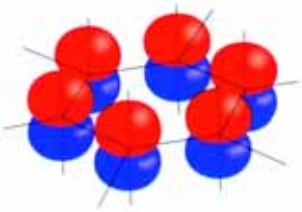
根据杂化轨道理论，形成苯分子时每个碳原子的价电子原子轨道都发生了sp^2杂化（如s、p_x、p_y杂化），由此形成的三个sp^2杂化轨道在同一平面内。这样，每个碳原子的两个sp^2杂化轨道上的电子分别与邻近的两个碳原子的sp^2杂化轨道上的电子配对形成σ键，于是六

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

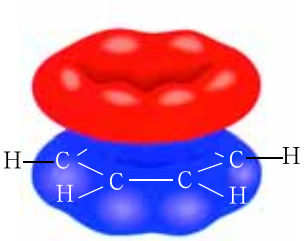
个碳原子组成一个正六边形的碳环；每个碳原子的另一个sp^2杂化轨道上的电子分别与一个氢原子的1s电子配对形成σ键。与此同时，每个碳原子的一个与碳环平面垂直的未参与杂化的2p轨道（如$2p_z$）均含有一个未成对电子，这六个轨道相互平行，以“肩并肩”的方式相互重叠，从而形成含有六个电子、属于六个碳原子的π键。人们把这种在多原子间形成的多电子的π键称为大π键。所以，在苯分子中，六个碳原子和六个氢原子都在同一平面内，整个分子呈平面正六边形，六个碳碳键完全相同，键角皆为120°。正是由于苯分子所具有的这种结构特征，使得它表现出特殊的稳定性，而不像乙烯那样容易被酸性$KMnO_4$溶液氧化或使溴的四氯化碳溶液退色。



苯分子中的σ键



苯分子中碳原子的2p轨道



苯分子中的π键

图2-2-8　苯分子中的化学键

知识支持

价电子对互斥理论

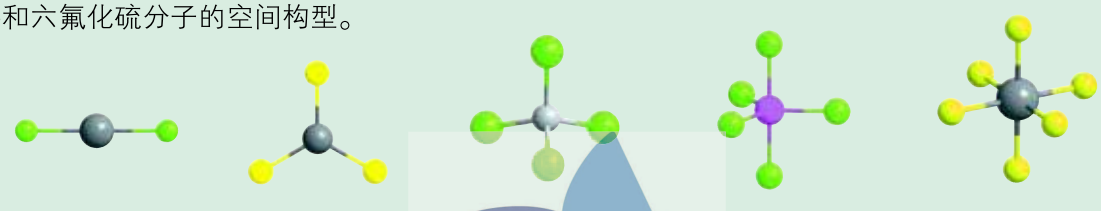
为了定性预测分子和离子的空间构型，在20世纪中叶就有人提出了价电子对互斥理论，其基本观点是：分子中的中心原子的价电子对——成键电子对（bp）和孤电子对（lp）由于相互排斥作用，尽可能趋向于彼此远离。成键电子对数可由分子式确定，等于与中心原子成键的原子数。而中心原子上的孤电子对数，确定方法如下：

$$\text{中心原子上的孤电子对数} = \frac{\text{中心原子的价电子数} - \text{与中心原子结合的原子未成对电子数之和}}{2}$$

例如，H_2O中的中心原子为氧原子，其价电子数为6，与氧原子结合的氢原子未成对电子数为1，可知：

$$\text{氧原子上的孤电子对数} = \frac{6 - 2 \times 1}{2} = 2$$

若n个成键电子对全部是成单键的电子对且没有孤电子对，为使价电子对之间的斥力最小，就要求尽可能采取对称的结构。因此，当n=2、3、4、5、6时，分子的空间构型分别为直线形、三角形、正四面体、三角双锥和正八面体。图2-2-9表示的是二氯化汞、三氟化硼、四氯化碳、五氯化磷和六氟化硫分子的空间构型。



$HgCl_2$　BF_3　CCl_4　PCl_5　SF_6

图2-2-9　五种分子的空间构型

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

当价电子对包含m个孤电子对，而且成键电子对中也有多重键时，由于它们之间的斥力不同，会对分子的空间构型产生影响。通常，多重键、成键电子对与孤电子对的斥力大小顺序可定性地表示为：

叁键–叁键 ＞ 叁键–双键 ＞ 双键–双键 ＞ 双键–单键 ＞ 单键–单键

lp–lp ＞＞ lp–bp ＞ bp–bp

例如，CH_4、NH_3、H_2O这三种分子的$m+n=4$，因此应该按四面体方向排布价电子对，但由于孤电子对排斥力大，使得氨分子中的键角为107.3°，水分子中的键角为104.5°。俗称光气的二氯甲醛分子（$COCl_2$）的$m+n=3$，分子为平面三角形，但由于存在碳氧双键，使得单键–双键的键角为124.3°，单键–单键的键角为111.4°。值得注意的是，价电子对互斥理论一般不适合于推测过渡金属化合物分子的空间构型。

等电子原理

化学通式相同且价电子总数相等的分子或离子具有相同的空间构型和化学键类型等结构特征，这是等电子原理的基本观点。利用该原理可以判断一些简单分子或离子的空间结构。例如，SO_4^{2-}、PO_4^{3-}等离子具有AX_4通式，价电子总数为32，中心原子（S和P）采取sp^3杂化，呈四面体空间构型；类似地，SO_3^{2-}、PO_3^{3-}等离子具有AX_3通式，价电子总数为26，中心原子（S和P）采取sp^3杂化，由于存在一对孤对电子，分子均呈三角锥体空间构型。

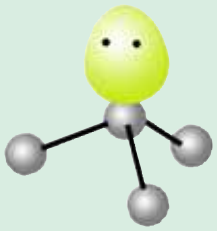


图2–2–10 SO_3^{2-}等类型的AX_3空间构型

二、分子的空间构型与分子性质

1. 分子的对称性

联想·质疑

在日常生活中，你肯定会注意到身边的许多物体如建筑物、汽车、动物、植物甚至某些自然景观等，都显示出一定的对称性，并常常用“美”来描述它们。所以，《韦氏国际大辞典》解释道：“对称性是适当或协调的比例，以及由这种和谐产生的形式美。”实际上，我们所感受的这种对称性体现了相对于分界线或中央平面两侧物体各部分在大小、形状或相对位置方面的对应性。宏观物体具有对称性，那么，构成它们的微观粒子如分子也具有对称性吗？



图 2–2–11 具有对称性的蝴蝶和花朵

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

研究表明，许多分子具有对称性。例如，图2–2–12中的有机化合物分子，以通过两个碳原子的连线为轴旋转120°或240°时，分子完全恢复原状，我们称这条连线为对称轴。同样，对于甲烷分子而言，相对于通过碳原子和其中两个氢原子所构成的平面，分子被分割成相同的两部分，我们称这个平面为对称面。像这种依据对称轴的旋转或借助对称面的反映能够复原的分子称为对称分子，分子所具有的这种性质称为对称性。分子的许多性质如极性、旋光性及化学性质等都与分子的对称性有关。

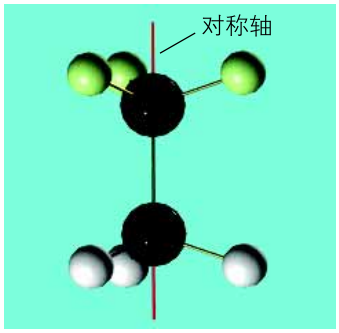


图 2–2–12　乙烷分子中的对称轴

当四个不同的原子或基团连接在碳原子（如CHBrClF）上时，这个碳原子是不对称碳原子。这种分子和它在镜中的像，就如同人的左手和右手，相似而不完全相同，即它们不能重叠，我们称它们的表现为**手性**（chirality）。具有手性的分子叫做手性分子。一个手性分子和它的镜像分子构成一对异构体，可以分别用D和L来标记。因为构成生命的重要物质如蛋白质和核酸等都是由手性分子缩合而成的，因此生物体内进行的化学反应也将受到这些分子的空间构型的影响。许多药物的有效成分只有其中的一种异构体有活性，而另一种异构体无效甚至有毒副作用。例如，一种称为“驱虫净”的肠道驱虫药，其有效成分的分子的空间构型为L型，而分子的空间构型为D型的成分无药效；早期用于减轻妇女妊娠反应的药物酞胺哌啶酮，因未能将L型异构体分离出去而导致许多胎儿畸形。因此，药物的不对称合成早已成为人们极为注目的研究领域。21世纪的第一个诺贝尔化学奖授予诺尔斯（W.S.Knowles）、野依良治（R.Noyori）和夏普莱斯（K.B.Sharpless），就是为表彰他们在手性催化反应研究方面所做出的杰出贡献。

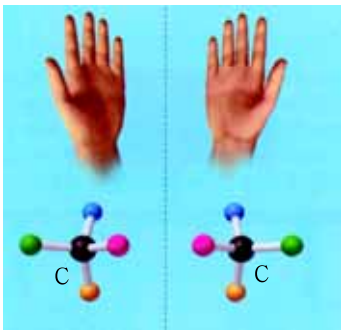


图 2–2–13　手性与手性分子

2. 分子的极性

观察·思考

分子的极性

在一酸式滴定管中加入四氯化碳，打开活塞让四氯化碳缓缓流下，可看到四氯化碳呈直线状垂直流入烧杯中。将用毛皮摩擦过的橡胶棒靠近四氯化碳液流，观察四氯化碳的流动方向是否发生变化。

再向另一酸式滴定管中加入蒸馏水，进行同样的实验，观察到的现象与用四氯化碳做实验时观察到的现象是否相同？

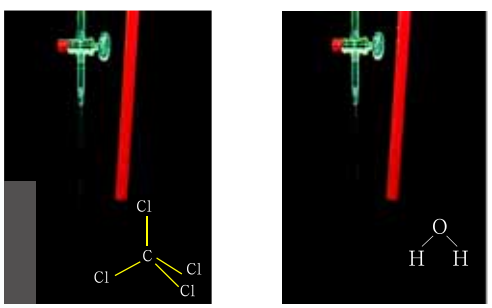


图 2–2–14　分子极性实验

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

用毛皮摩擦过的橡胶棒带负电，它能使水流的方向发生改变，说明水流与橡胶棒间有电性作用，由此可推知水分子中存在着带正电荷的正极和带负电荷的负极。橡胶棒不能使四氯化碳液流的方向改变，说明四氯化碳液流不受橡胶棒所带负电的影响，由此可推知四氯化碳分子中无正极和负极之分。像水分子这样分子内存在正、负两极的分子，通常称为**极性分子**（polar molecule），而像四氯化碳分子这样分子内没有正、负两极的分子，通常称为**非极性分子**（non-polar molecule）。例如，氯分子是一种非极性分子，而氯化氢分子则是一种极性分子。

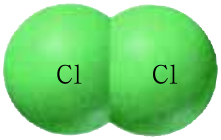


图 2–2–15　氯分子——非极性分子

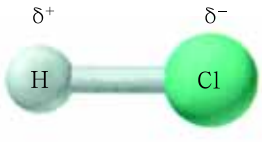


图 2–2–16　氯化氢分子——极性分子

对于一个分子来说，可以设想它的全部正电荷集中于一点，这一点叫做正电荷重心；同样，它的全部负电荷集中于一点，这一点叫做负电荷重心。显然，正、负电荷重心所带电荷相同但电性相反。在极性分子中，正、负电荷重心不重合，因此分子内存在正、负两极；在非极性分子中，正、负电荷重心重合，因此分子内不存在正、负极。

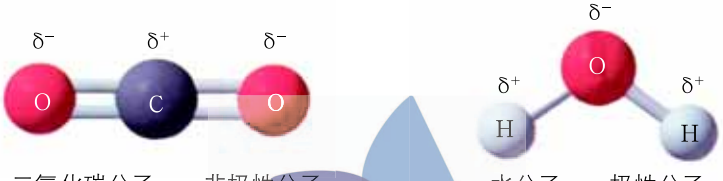
（1）双原子分子的极性

在相同原子构成的单质分子如氯分子中，因两原子间的化学键是非极性键，分子的正、负电荷重心重合，所以氯分子为非极性分子。而在不同元素原子构成的双原子分子如氯化氢分子中，两原子间的化学键为极性键，分子的正、负电荷重心不重合，分子内有正、负两极存在，所以分子为极性分子。由此可知，对双原子分子来说，键的极性与分子的极性是一致的：化学键有极性，分子就有极性；反之，化学键无极性，分子也无极性。

（2）多原子分子的极性

多原子分子的极性除了与键的极性有关外，还与分子的空间构型有关。如果形成分子的所有化学键均为非极性键，分子的正、负电荷重心重合，则分子通常为非极性分子，如白磷分子（P_4）；但形成分子的化学键为极性键时，则分子可能是极性分子如水分子、氨分子等，也可能是非极性分子如二氧化碳分子、甲烷分子等。

水分子和二氧化碳分子都是由三个原子组成的分子，但二氧化碳分子为直线形，分子内两个 C=O 极性键位于碳原子的两侧，所以两个键的极性互相抵消，分子的正、负电荷重心重合，因此二氧化碳分子是非极性分子；水分子的两个O–H键的夹角为104.5°，使两个O–H键的极性不能互相抵消，分子的正、负电荷重心不重合，所以水分子是极性分子。



二氧化碳分子——非极性分子　　水分子——极性分子

图 2–2–17　二氧化碳分子和水分子中的正、负电荷分布

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

拓展视野

偶极矩、分子对称性与分子极性

偶极矩(μ)是电荷量(q)与正、负电荷重心间的距离(r)的乘积，单位为 C·m（库仑·米）。偶极矩是表示分子中电荷分布状况的物理量。它是一个矢量，化学上习惯规定偶极矩的方向是由正电荷重心指向负电荷重心。

由于偶极矩描述的是分子中电荷的分布状况，因此非极性的双原子分子没有偶极矩，极性的双原子分子有偶极矩。对多原子分子，其偶极矩不仅与化学键的极性相关，而且与分子的空间构型相关。表2–2–1列出了一些分子的偶极矩。由此可知，水分子、氨分子、氯化氢分子等的偶极矩不为零，它们是极性分子。而甲烷分子、三氟化硼分子、二氧化碳分子等的偶极矩都是零，它们均为非极性分子。所以，可用偶极矩来判断分子的极性。

表2–2–1　　一些分子的偶极矩（10^{-30} C·m）

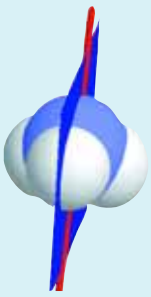
化学式	H_2	O_2	N_2	CO_2	BCl_3	CS_2	CH_4	H_2O	NH_3	HF	HCl	HBr	HI	$CHCl_3$
偶极矩	0	0	0	0	0	0	0	6.17	4.90	6.37	3.57	2.67	1.40	3.50

利用对称性很容易判断分子是否有极性：当一个分子的对称元素（对称面、对称轴等）相交于一点时，则这个分子没有极性。例如，甲烷分子的对称轴相交于中心碳原子，分子没有极性；同样，二氧化碳分子的各对称轴相交于一点，分子也无极性。而水、氨、一氧化碳等分子的各对称元素（对称轴、对称面等）相交于一条线，这些分子有极性。



对称轴相交于一点

图2–2–18　甲烷分子——非极性分子



对称轴和对称面相交于一条线

图2–2–19　氨分子——极性分子

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

精要概括

通常，分子具有特定的空间构型，分子的许多性质都与分子的空间构型有关。

分子的空间构型与分子中原子之间形成的共价键密切相关。杂化轨道理论比较好地解释了许多分子的空间构型的成因：在外界条件的影响下，原子内能量相近的原子轨道重新组合为具有不同空间分布特点的新的杂化（原子）轨道，使得原子之间通过形成化学键而呈现不同的空间构型。

通常，分子可以分为极性分子和非极性分子。分子的极性与分子内共价键的极性和分子的空间构型密切相关。

迁移应用

1．下列各组分子中，都属于含有极性键的非极性分子的是（　　）。

A．CO_2，H_2S　　B．C_2H_4，CH_4

C．Cl_2，C_2H_4　　D．NH_3，HCl

2．科学家发现，在300～500 m海洋深处的沉积物中存在着一种物质——“可燃冰”，其主要成分为甲烷水合物。在常温、常压下它会分解成水与甲烷，因而得名。下列关于甲烷水合物中两种分子极性的描述正确的是（　　）。

A．两种分子都是极性分子　　B．两种分子都是非极性分子

C．CH_4是极性分子　　D．H_2O是极性分子，CH_4是非极性分子

3．原子之间的共价键不仅能够表明原子之间相互作用的强弱，同时还能反映分子的空间构型。请你根据所学的知识尝试分析$BeCl_2$（g）中的Be、BF_3中的B、CCl_4中的C的杂化轨道类型及分子的空间构型。

4．长期以来，苯的结构式一直采用凯库勒式，不过后来又有人提出了一种新的结构简式——。你是怎样理解这种新的结构简式表示的意义的？

5．请你利用杂化轨道理论的相关知识，尝试解释乙烷、乙烯、乙炔（C_2H_2，结构式为H—C≡C—H）和苯分子的空间构型。

6．在计算机上使用ACD/Chemsketch程序画出CH_4、C_2H_4、C_2H_2、C_{60}、BF_3、HCl、CO_2、NH_3等分子的空间构型图（可从网站下载免费程序）。

（1）上述分子中的化学键，哪些是极性键？哪些是非极性键？

（2）上述分子中，哪些是极性分子？哪些是非极性分子？

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第 3 节　离子键、配位键与金属键

联想 · 质疑

通过化学必修课程和上一节的学习，你对化学键尤其是共价键有了一定的了解，对离子键也有了初步的认识。那么，离子键有哪些特征？除了共价键和离子键，原子之间还有其他的结合方式吗？

一、离子键

1. 离子键的形成

交流 · 研讨

离子键是一类重要的化学键。请尝试判断下列哪些原子间可以形成离子键，并说明你的判断依据。

Cs　　Mg　　K　　H　　F　　Cl　　S　　O

一般而言，电负性较大的非金属元素的原子容易获得电子形成阴离子，电负性较小的金属元素的原子容易失去价电子形成阳离子。当这两种原子相互接近到一定程度时，容易发生电子得、失而形成阴、阳离子，阴、阳离子通过静电作用——**离子键**（ionic bond）形成稳定的化合物。例如，在用于照相的镁闪光灯里，镁与氧气在通电情况下生成氧化镁，同时发出强光。在这一反应过程中，镁原子失去两个电子成为Mg^{2+}，

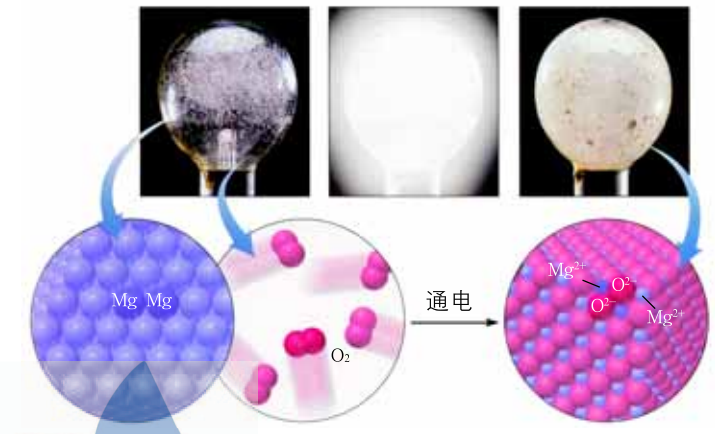


图 2–3–1　镁闪光灯的工作原理示意图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

氧分子中的每个氧原子获得两个电子成为O^{2-}，带正电的Mg^{2+}和带负电的O^{2-}通过静电作用形成稳定的离子化合物——氧化镁。

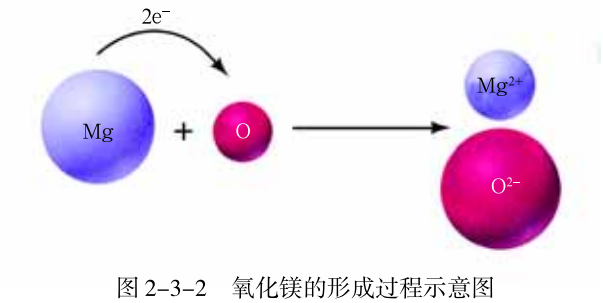


图 2–3–2　氧化镁的形成过程示意图

成键原子所属元素的电负性差值越大，原子间越容易发生电子得失，形成离子键。一般认为，当成键原子所属元素的电负性差值大于 1.7 时，原子间才有可能形成离子键。

2. 离子键的实质

在离子化合物中，可近似地将阴、阳离子看做球体。根据库仑定律，阴、阳离子间的静电引力（F）与阳离子所带电荷(q^+)和阴离子所带电荷(q^-)的乘积成正比，与阴、阳离子的核间距离（r）的平方成反比。

$$F = k\frac{q^+q^-}{r^2} \quad (k\text{ 为比例系数})$$

由于在阴、阳离子中都有带负电荷的电子和带正电荷的原子核，所以在阴、阳离子之间除了异性电荷间的吸引力外，还存在电子与电子、原子核与原子核之间同性电荷所产生的排斥力。因此，在形成离子键时，阴、阳离子依靠异性电荷间的静电引力相互接近到一定程度时，电子与电子之间、原子核与原子核之间产生的斥力将阻碍阴、阳离子进一步靠近。当静电作用中同时存在的引力和斥力达到平衡时，体系的能量最低，形成稳定的离子化合物。

3. 离子键的特征

由于离子键的实质是静电作用，而且离子的电荷分布通常被看成是球形对称的，因此一种离子对带异性电荷离子的吸引作用与其所处的方向无关。例如，在氯化钠晶体中Na^+可从不同方向吸引六个Cl^-；同样，Cl^-也可从不同方向吸引六个Na^+（图 2–3–3）。因此，相对于共价键而言，离子键没有方向性。

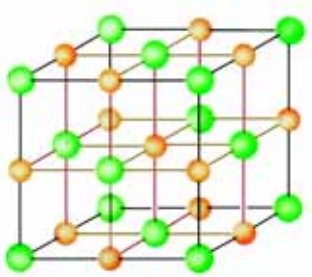


图 2–3–3　氯化钠的晶体结构模型

在离子化合物中，每个离子周围最邻近的带异性电荷离子数目的多少，取决于阴、阳离子的相对大小。只要空间条件允许，阳离子将吸引尽可能多的阴离子排列在其周围，阴离子也将吸引尽可能多的阳离子排列在其周围。在这个意义上，离子键是没有饱和性的。这里所指的空间条件，主要是指阳离子与

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

阴离子的半径比。离子半径比值的不同，使得离子周围所能容纳的带异性电荷离子的数目不同。例如，在氯化钠晶体中，每个离子周围可吸引六个带异性电荷的离子，而在氯化铯晶体中，每个离子周围可吸引八个带异性电荷的离子，其原因在于Na^+与Cl^-的半径比要比Cs^+与Cl^-的半径比小。因此，离子键不具有饱和性只是相对的。

由于离子键没有方向性和饱和性，因此以离子键相结合的化合物倾向于形成晶体，使每个离子周围排列尽可能多的带异性电荷的离子，达到降低体系能量的目的。

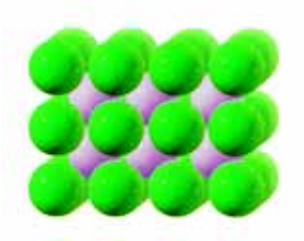


图 2-3-4　氯化铯的晶体结构模型

学海无涯

离子极化

观察卤化银 AgX（X=F、Cl、Br、I）的部分结构参数和性质，你是否会产生疑问：为什么从 AgCl 到 AgI，实测键长与离子半径之和的差距在逐渐增大，难溶性随之增加（表 2-3-1）？这些变化的本质原因是什么？

表 2-3-1　　卤化银 AgX（X=F、Cl、Br、I）的部分结构参数和性质

晶　体	AgF	AgCl	AgBr	AgI
离子半径之和/nm	0.246	0.294	0.309	0.333
AgX 键长/nm	0.246	0.277	0.288	0.299
溶解度/mol · L^{-1}	14.2	1.33×10^{-5}	7.31×10^{-7}	9.22×10^{-9}

从表面上分析，卤化银是由带正电荷的Ag^+和带负电荷的X^-通过离子键结合在一起的，它们都应当是离子化合物，但实际上并非如此。这是因为，基本上呈球对称的离子本身所带有的电荷会形成一个电场，阴、阳离子在相互的电场作用下，会使离子内的电子分布发生相对偏移。这种在电场的作用下产生的离子中的电子分布发生偏移的现象称为离子极化。离子极化可能导致阴、阳离子的外层轨道发生重叠，从而使得许多离子键不同程度地带有一些共价性，继而导致键长缩短、键能增加，甚至出现结构变异，使得化合物的熔点、沸点和溶解度降低。对卤化银系列化合物而言，由于从F^-到I^-半径增大，在具有较强极化能力的Ag^+的极化下，促使 AgX 的键型由离子键（Ag^+F^-）向共价键过渡，到 AgI 已成为以共价键为主的结构，因而从 AgF 到 AgI 性质要发生一定的变化。

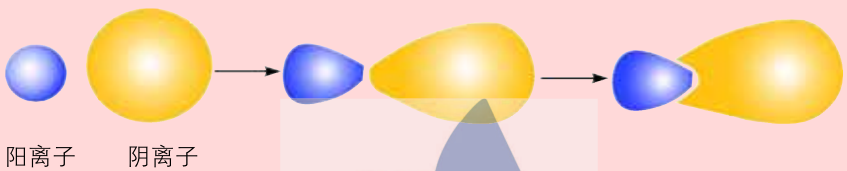


图 2-3-5　离子极化示意图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

二、配位键

联想·质疑

实验证明，氨分子能与 H^+ 反应生成铵离子（NH_4^+），其反应可用下式表示：

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

那么，氨作为一个分子，是怎样与 H^+ 结合的呢？

显然，在这个反应中氨分子与 H^+ 之间形成了一种新的化学键。这种新的化学键与离子键、共价键有何异同？它常存在于哪些物质中？

氨分子中，氮原子的三个未成对电子，分别与一个氢原子的电子配对形成一个共价键。但是，氮原子上还有一对没有与其他原子共用的电子——孤对电子，而 H^+ 是氢原子失去一个电子形成的，它的1s轨道是空的。当氨分子与 H^+ 相互接近到一定程度时，氨分子中的孤对电子所在的轨道将与 H^+ 的1s空轨道重叠，使得孤对电子主要在重叠区域中运动，即这一对电子为氮原子、氢原子所共用，从而形成一种新的化学键（图2–3–6），这种化学键叫做**配位键**（coordination bond）。氨分子与 H^+ 之间以配位键结合为铵离子（NH_4^+），形成 NH_4^+ 后，四个氮氢键的性质变得完全相同了。

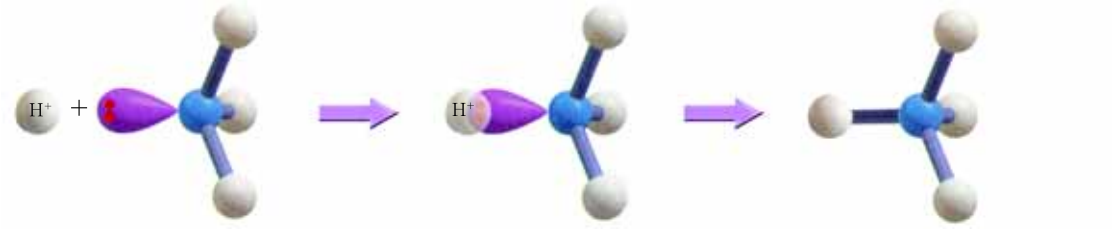


图2–3–6　铵离子形成示意图

铵离子的形成可用下式表示：

$$H^+ + \begin{matrix} & H & \\ H & N & H \\ & H & \end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix} & H & \\ H & N & H \\ & H & \end{matrix}\right]^+$$

通过上述分析得知，形成配位键的一方（如A）是能够提供孤对电子的原子，另一方（如B）是具有能够接受孤对电子的空轨道的原子。配位键常用符号A→B表示。如果仅从共用电子的角度考虑，配位键与前面提到的共价键有类似之处，但形成配位键的共用电子是由一方提供而不是由双方共同提供的。

在物质世界中，有一大类物质是由过渡金属的原子或离子（价电子层的部分d轨道和s、p轨道是空轨道）与含有孤对电子的分子（如CO、NH_3、H_2O）或离子（如 Cl^-、CN^-、NO_2^-）通过配位键构成的。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

观察·思考

制取配位化合物

1．先在大试管里加入$\frac{1}{4}$体积蒸馏水和2滴0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$溶液，然后滴加浓氨水，并不断地轻轻摇动试管，生成沉淀。继续滴加浓氨水，直到沉淀完全溶解，得到透明的溶液。

2．先在大试管里加入$\frac{1}{4}$体积0.1 mol·L^{-1} $CuSO_4$溶液，滴加浓氨水，出现蓝色絮状沉淀。继续滴加浓氨水，沉淀逐渐溶解，得到蓝色透明溶液。

实验1制得的无色透明溶液中，含有一种称为氢氧化二氨合银的物质，其化学式为$[Ag(NH_3)_2]OH$。$[Ag(NH_3)_2]OH$中有$H_3N\rightarrow Ag^+$配位键，氢氧化二氨合银的组成也可表示为$[H_3N\rightarrow Ag\leftarrow NH_3]^+OH^-$。

实验2制得的蓝色透明溶液中，含有一种称为硫酸四氨合铜的物质，其化学式为$[Cu(NH_3)_4]SO_4$。$[Cu(NH_3)_4]SO_4$中有$H_3N\rightarrow Cu^{2+}$配位键，硫酸四氨合铜的组成也可表示为

$$\begin{array}{l}\quad\quad NH_3\\ \quad\quad\ \downarrow\\ [\,H_3N\rightarrow Cu\leftarrow NH_3\,]^{2+}SO_4^{2-}\\ \quad\quad\ \uparrow\\ \quad\quad NH_3\end{array}$$

像氢氧化二氨合银$[Ag(NH_3)_2]OH$、硫酸四氨合铜$[Cu(NH_3)_4]SO_4$这类组成中含有配位键的物质称为**配合物**（coordination compound）。

配合物在生命体中大量存在，在半导体等尖端技术、医药科学、催化反应和材料化学等领域都有着广泛的应用。在科学研究和生产实践中，经常利用金属离子和与之配位的物质的性质不同，进行溶解、沉淀或萃取操作来达到分离提纯、分析检测等目的。

拓展视野

血红蛋白中的配位键

在血液中氧气的输送是由血红蛋白来完成的。那么，氧气和血红蛋白是怎样结合的呢？载氧前，血红蛋白中Fe^{2+}与卟啉环中的四个氮原子和蛋白质链上咪唑环的氮原子均通过配位键相连。此时，Fe^{2+}的半径大，不能嵌入卟啉环平面，而是位于其上方约0.08 nm处［图2-3-8（a）］。载氧后，氧分子通过配位键与Fe^{2+}连接，使Fe^{2+}半径缩小而滑入卟啉环中［图2-3-8（b）］。

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

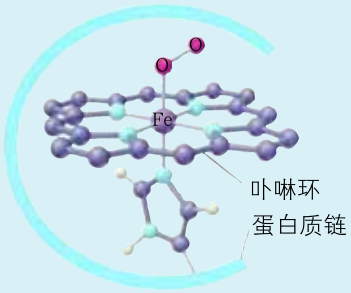
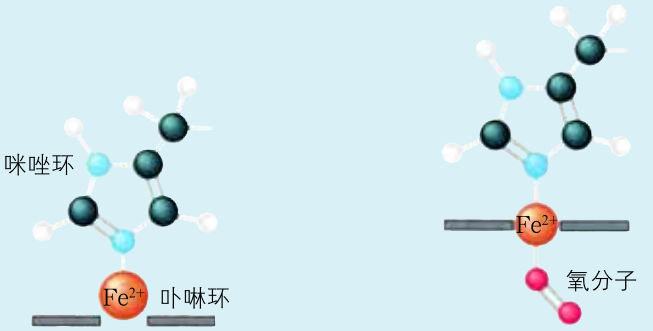


图 2-3-7　血红蛋白中的配位键



（a）脱氧状态　　（b）含氧状态

图 2-3-8　脱氧与含氧状态下血红蛋白中 Fe^{2+} 的配位情况

由于一氧化碳分子也能通过配位键与血红蛋白中的 Fe^{2+} 结合，并且结合能力比氧气分子与 Fe^{2+} 的结合能力强得多，从而导致血红蛋白失去载氧能力。当一氧化碳的浓度超过一定量时，能导致人体因缺氧而中毒。

粘接界面的配位键

胶黏剂与被粘物在粘接界面一般是通过配位键粘接在一起的，由胶黏剂提供电子对，被粘物提供接受电子对的空轨道。

近几年来，我国不少研究者对配位键机理进行了研究。有人认为：“粘接界面的配位键是粘附力最普遍、最重要的来源。配位键结合是大多数粘接接头产生粘接力的主要贡献者。”科研人员借助现代实验仪器和方法，对环氧胶黏剂与钢及氧化铝粘接界面各元素的化学状态进行了观察与分析，从而初步证实粘接界面存在配位键。

当胶黏剂分子中富含电子对的氧原子与被粘材料铝（表面有 Al_2O_3）接触时，氧原子上的孤对电子在一定条件下就能同带有空轨道的金属 Fe 或 Al 等原子间形成配位键。这种化学键一旦形成，界面间的粘接强度将显著提高。

三、金属键

联想 · 质疑

通过实验测知，将 1 mol Cu、1 mol Fe、1 mol W 转变成气态原子，需吸收的能量分别为 306.7 kJ、340.2 kJ 和 824.0 kJ，因此金属铜、金属铁、金属钨的熔点分别高达 1 356.6 K、1 808.0 K 和 3 300.0 K。这说明由金属元素的原子构成的金属单质内存在一种强烈的相互作用。那么，为什么金属元素的原子之间会产生如此强的相互作用？这种相互作用的实质又是什么？



图 2-3-9　金属钨熔点高，常用于制造灯泡的灯丝

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

相对其他种类的物质而言，金属通常有金属光泽、不透明，并且有良好的导电性、导热性、延性和展性等。金属的这些性质与金属内部微粒间的相互作用有关。研究表明，金属内部存在着一种称为金属键的相互作用。

1. 金属键及其实质

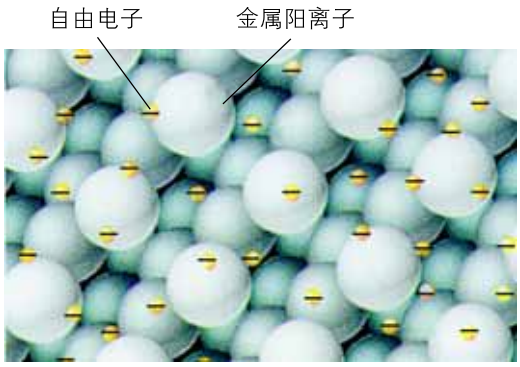


图 2-3-10　金属键模型

在固态金属中，由于金属元素的电负性和电离能较小，金属原子的价电子容易脱离原子核的束缚在所形成的金属阳离子之间“自由”运动，即成为“自由电子”。正是由于在整块固态金属中不停运动的“自由电子”与金属阳离子之间的相互作用，使得体系的能量大大降低。这种“自由电子”和金属阳离子之间存在的强的相互作用，叫做**金属键**（metallic bond）。金属键本质上也是一种电性作用。

金属键可以看成是由许多个原子共用许多个电子形成的，所以有人将金属键视为一种特殊形式的共价键。但是，金属键与共价键有着明显的不同。首先，金属键没有共价键所具有的方向性和饱和性；其次，金属键中的电子在整个三维空间里运动，属于整块固态金属。

2. 金属键与金属性质

金属不透明，但具有金属光泽及良好的导电性和导热性，这些性质都与金属键密切相关。


图 2-3-11　银制器皿的金属光泽

由于固态金属中有“自由电子”，所以当可见光照射到金属表面上时，“自由电子”能够吸收所有频率的光并很快放出，使得金属不透明并具有金属光泽。当把金属导线分别接到电源的正、负极时，有了电势差，“自由电子”就能沿着导线由负极向正极流动而形成电流，使金属表现出导电性。同样，当金属中有温度差时，不停运动着的“自由电子”通过它们与金属阳离子间的碰撞，把能量由高温处传向低温处，使金属表现出导热性。

学海无涯

物质的导电性

在金属中，金属原子或离子在空间是按照一定的规律周期性重复排列的。金属中的电子与金属离子的相互作用是与金属原子的排列密切相关的，而且电子之间也存在着相互作用。因此，金属中的“自由电子”实际上不可能在金属中“自由”运动。近代建立的分子轨道理论认为，金

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

属中的N个原子的每一种能量相同的原子轨道通过组合形成N个属于整个金属的分子轨道。由于N值很大，这N个分子轨道形成一个能带。如图2–3–12所示，金属钠的N个1s、2s、2p、3s轨道各自形成一个能带，每个能带中所填充的电子在整个金属中运动；各个能带按能量高低顺序排列起来构成能带结构。这样，充满电子的能带称为满带，部分填充电子的能带称为导带，没有填充电子的能带称为空带，各能带之间的间隔不能填充电子而称为禁带。这就是金属能带理论的核心。能带理论能很好地解释金属的性能，成为研究金属结构的主要工具。例如，导体的特征是具有导带；绝缘体的特征是只有满带和空带，而且禁带很宽；半导体也只有满带和空带，但禁带窄，当受到光或热的激发时，满带中的部分电子可以跃迁到空带中从而导电。另一方面，半导体掺杂后，由于满带或空带填有部分电子而成为导体。例如，纯硅晶体通常不导电，但是掺杂后可以分别成为n– 半导体和p– 半导体（图2–3–13）。

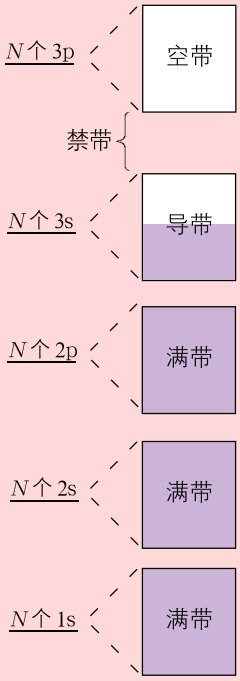
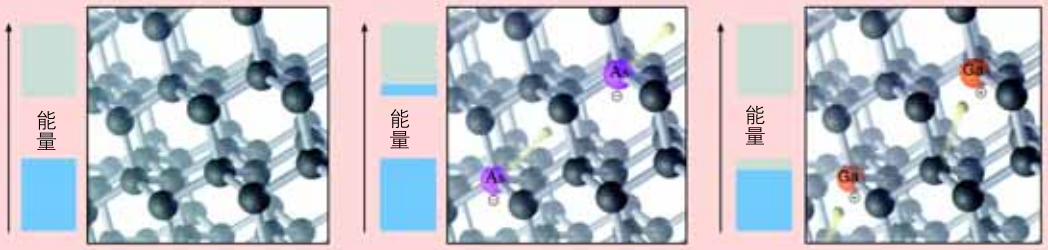


图2–3–12　钠原子的能带结构示意图



纯硅晶体　　n–半导体　　p–半导体

图2–3–13　半导体掺杂后能带结构变化示意图

精要概括

离子键的实质是阴、阳离子之间的静电作用，其强弱与离子所带电荷及离子的核间距离有关。电负性较小元素的原子与电负性较大元素的原子相互结合时容易形成离子键。相对于共价键来说，离子键无饱和性和方向性。

配位键的形成条件是成键原子一方能够提供孤对电子，另一方具有能够接受孤对电子的空轨道。

金属键的实质是在整块固态金属中不停运动的“自由电子”与金属阳离子相互作用，使得体系的能量大大降低。金属中“自由电子”与金属阳离子之间的强相互作用称为金属键。金属的性质和金属晶体的形成都与金属键密切相关。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

迁移应用

1．下列各数值表示有关元素的原子序数，其所表示的各原子组中能以离子键相互结合成稳定化合物的是(　　)。

A．10与19　　B．6与16　　C．11与17　　D．14与8

2．下列物质中，既含有离子键又含有共价键的是（　　）。

A．H_2O　　B．NaOH　　C．Br_2　　D．$MgCl_2$

3．举例说明离子键与共价键的异同。

4．化合物NH_3与BF_3可以通过配位键形成$NH_3 \cdot BF_3$。

（1）配位键形成的条件是什么？

（2）在$NH_3 \cdot BF_3$中，何种元素的原子提供孤对电子？何种元素的原子接受孤对电子？

5．查阅资料，了解一些常见配位化合物的应用，将查阅结果整理成文并与同学们交流。

6．有人将金属中金属阳离子与“自由电子”的关系形象地比喻为“金属阳离子浸泡在自由电子的海洋中”。请就此比喻谈一谈你对金属键的认识，并根据你对金属键的认识解释为什么金属固体可以导电。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第 4 节　分子间作用力与物质性质

联想 · 质疑

你曾观察过电解水的实验，对水的三态变化也很熟悉。水在通电条件下的分解与水的三态转变有什么不同？

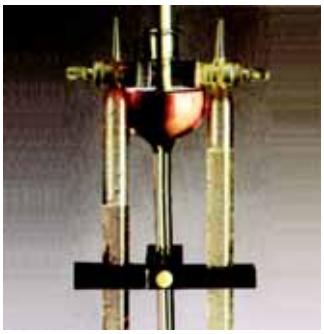


图 2–4–1　水在通电条件下分解



图 2–4–2　液态水和固态水

水分解时分子内的化学键要发生改变，而水在三态转变时改变的只是分子间的相互作用。事实表明，分子之间存在着多种相互作用，人们将这些作用统称为分子间作用力。分子间作用力是一类弱相互作用力，其中最常见的是范德华力和氢键。

一、范德华力与物质性质

范德华力（van der Waals force）是分子之间普遍存在的一种相互作用力，它使得许多物质能以一定的凝聚态（固态和液态）存在。例如，降低气体的温度时，气体分子的平均动能逐渐减小。随着温度降低，当分子靠自身的动能不足以克服范德华力时，分子就会聚集在一起形成液体甚至固体。

范德华力的作用能通常比化学键的键能小得多，化学键的键能一般为 100 ~ 600 kJ · mol^{-1}，而范德华力的作用能一般只有 2 ~ 20 kJ · mol^{-1}。食盐中，将 Na^+ 和 Cl^- 维系在固体中的作用是很强的离子键，氯化钠约在 801 ℃时才能熔融，而氯化氢分子之间的作用力是很弱的范德华力，相应地，氯化氢的熔点低至 –112 ℃，沸点也只有 –85 ℃，因此通常状况下氯化氢为气体。范德华力的实质也是电性作用，它没有饱和性和方向性。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

思维历程

范德华力概念的提出

为了研究气体分子的运动规律，科学家们提出了一种理想气体的假设，认为气体分子不具有体积，并且气体分子之间不存在相互作用。根据这种假设提出的理想气体方程对气体分子运动规律的描述与实验事实出现了偏差。荷兰物理学家范德华（J.van der Waals）修正了关于气体分子运动的以上假设，指出气体分子本身具有体积，并且分子间存在引力。由此，范德华提出了描述实际气体行为的范德华气态方程，根据这个方程计算的结果与实验事实十分吻合。由于是范德华首次将分子间作用力的概念引入气态方程，人们将这种相互作用力称为范德华力。

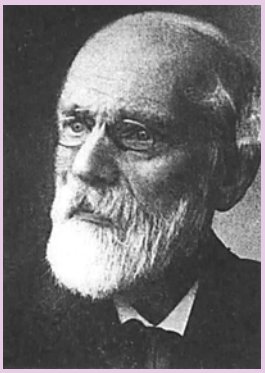


图 2-4-3 荷兰物理学家 范德华（J.van der Waals，1837–1923）

卤素单质F_2、Cl_2、Br_2、I_2的熔点分别为−223.0℃、−102.4℃、−7.3℃、113.6℃，沸点分别为−187.9℃、−34.0℃、58℃、184.5℃。可以看出，它们的熔点和沸点依次升高，是因为它们的范德华力逐渐增强。在常温、常压下，氟单质和氯单质为气体，溴单质为液体，碘单质为固体。

由于范德华力比化学键弱得多，因此克服范德华力所需的能量不足以破坏化学键。例如，干冰的状态发生改变时，仅仅是二氧化碳分子之间的作用力改变了，其内部的碳氧共价键依然不变。范德华力主要影响物质的熔点、沸点等物理性质。范德华力越强，物质的熔点、沸点越高。一般来说，结构和组成相似的物质，随着相对分子质量的增加，范德华力逐渐增强。

学海无涯

范德华力的成因

极性分子存在偶极矩。当这些分子彼此靠近时，每个分子的正电荷端吸引另一个分子的负电荷端，这种静电吸引力称为取向力。分子极性越强，取向力就越大。



固体中，极性分子按偶极矩的方向规则地排列，以实现最大程度的相互吸引，使体系能量最低。

液体中，由于分子的运动范围较大，极性分子之间存在着一定程度的取向作用。图中的箭头代表吸引作用。

图 2-4-4 极性分子间的取向力

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

非极性分子受到其他分子偶极的诱导作用也能产生偶极矩，进而使两种分子之间产生吸引力，这种吸引力称为诱导力。



（a）
氦分子的图像

（b）
一个具有偶极的分子靠近氦分子时，诱导氦分子产生偶极，分子间产生诱导力。

图 2-4-5　分子间的诱导力

由于原子核和电子总是在不停地运动，因此即使对非极性分子来说，其正电荷重心与负电荷重心也会发生瞬间的不重合，当分子相互靠近时，分子之间会产生静电吸引力，这种静电吸引力叫做色散力。分子越大，分子内的电子越多，分子越容易变形，色散力就越大。除了极性特别强的极性分子间的范德华力以取向力为主以外，其他分子间的范德华力往往以色散力为主。



（a）
氦分子的平均图像

（b）
氦分子的瞬时图像

图 2-4-6　氦分子的图像

范德华力是分子之间正电荷端与负电荷端的静电吸引力，所以范德华力没有方向性和饱和性，只要空间条件允许，当分子凝聚时，每个分子总是在它正、负两极周围尽可能多地吸引其他分子。范德华力是一种短程作用力，作用能与距离的六次方成反比（$E \propto \frac{1}{r^6}$），作用范围通常为 0.3～0.5 nm。

范德华力可以影响物质的溶解度。例如，稀有气体从氦到氡，原子体积依次增大，当它们溶于水时，极性水分子对它们的诱导作用依次增强，致使水分子与稀有气体原子之间的诱导力依次增大。因此，稀有气体在水中的溶解度从氦到氡依次增大。由于放射性稀有气体氡在水中的溶解度比较大，而它又具有致癌作用，因此许多国家对用于饮用的深层地下水和矿泉水中氡的含量制定了检测法规。

表2-4-1　　稀有气体在水中的溶解度（20℃）

元素	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
溶解度 /$cm^3 \cdot L^{-1}$	13.8	14.7	37.9	73.0	110.9	230.0

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

二、氢键与物质性质

联想·质疑

你注意到我们每天都离不开的水有什么反常之处吗？物质由液态变为固态时，通常是体积变小，但水结冰后体积却变大，如果是在密闭容器里，冰甚至可能将容器撑破。

另外，在氧族元素的氢化物中，常温、常压下硫化氢（H_2S）、硒化氢（H_2Se）、碲化氢（H_2Te）都是气体，只有水以液态存在。按照一般规律，水的沸点应该低于硫化氢的沸点，但事实却相反（图2-4-7）。这是为什么？

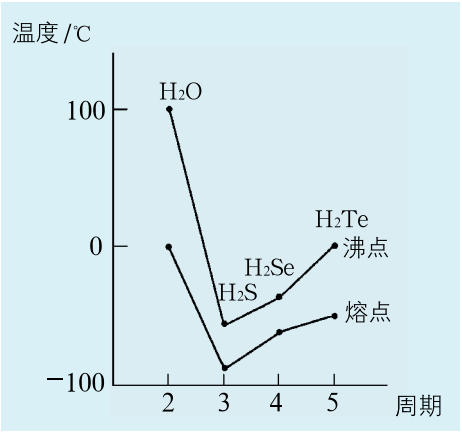
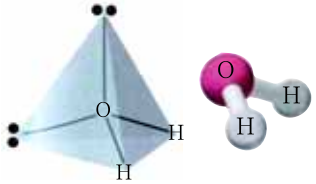


图2-4-7 氧族元素的氢化物的熔点和沸点

水的熔点和沸点的反常现象，以及水分子和冰晶体的性质使人们推想，水分子之间除了范德华力以外还存在其他作用力，正是这种作用力，使水分子间的相互吸引作用变得更强，造成水的熔点和沸点反常升高。人们计算出水分子之间的范德华力，发现它大约只占冰中水分子间作用力测定值的1/6。为了解释这些事实，人们提出了氢键的概念。

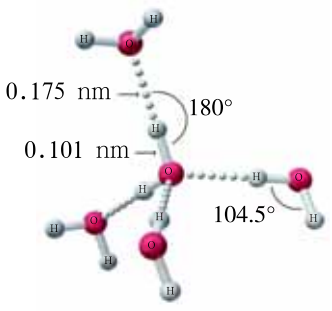
1. 什么是氢键

在水分子中，氢原子以共价键与氧原子结合。氧元素的电负性很强，氧原子强烈吸引共用电子对使之偏向自己，从而使自身带有部分负电荷，同时使氢原子带有部分正电荷，就好像使氢原子核“裸露”出来一样。当一个水分子中的这种氢原子和另一个分子中的氧原子接近时，原子核“裸露”的氢原子允许带有部分负电荷的氧原子充分接近它，并产生静电相互作用和一定程度的轨道重叠作用，这种作用就是**氢键**（hydrogen bond）。



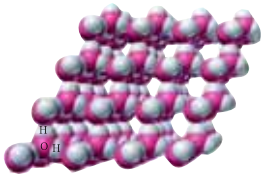
水分子中的两个O−H键及氧的两对孤对电子分别指向四面体的四个顶角。

图2-4-8 水分子结构模型



一个水分子的O−H键与另一个水分子中氧原子的孤对电子所在轨道的轴在一条直线上。每个水分子最多可与四个水分子形成四个氢键。氢键具有方向性和饱和性。

图2-4-9 水分子间的氢键示意图



冰晶体中每个水分子在其两个O−H键及两对孤对电子方向与四个水分子相接触。

图2-4-10 冰晶体结构模型

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

氢键通常用X–H···Y表示，其中X–H表示氢原子和X原子以共价键相结合。氢键的键长是指X和Y间的距离，氢键的键能是指X–H···Y分解为X–H和Y所需要的能量。

2. 氢键形成的条件

X–H···Y中，氢原子两边的X原子和Y原子所属元素通常具有很强的电负性和很小的原子半径，或者说，氢原子位于X原子和Y原子之间且X原子和Y原子具有强烈吸引电子的作用，氢键才能形成。X原子和Y原子应该是位于元素周期表的右上角元素的原子，主要是氮原子、氧原子和氟原子。

元素	电负性	原子半径/pm
H	2.1	37
N	3.0	75
O	3.5	73
F	4.0	71

3. 氢键对物质性质的影响

氢键的作用能一般不超过40 kJ·mol^{-1}，比范德华力的作用能大一些，但比化学键的键能小得多。O–H键的平均键能为467 kJ·mol^{-1}，而冰中O···H–O氢键的作用能只有18.8 kJ·mol^{-1}。氢键的形成赋予物质一些特殊的性质，主要表现为物质的熔点和沸点升高。另外，氢键对物质的电离、溶解等过程也能产生影响。

追根寻源

为什么水呈现出独特的物理性质

水分子之间存在着氢键，使水的沸点比硫化氢的沸点高出139℃，导致在通常状况下水为液态，地球上因此有了生命。冰中的水分子之间最大程度地形成氢键。由于氢键有方向性，每个水分子的两对孤对电子和两个氢原子只能沿着四个sp^3杂化轨道的方向分别与相邻水分子形成氢键，因此每个水分子只能与周围四个水分子接触。水分子之间形成的孔穴造成冰晶体的微观空间存在空隙，反映在宏观性质上就是冰的密度比水的密度小。正是由于冰的这一独特结构，使冰可以浮在水面上，从而使水中生物在寒冷的冬季得以在冰层下的水中存活。

冰中每个氢原子分享到一个氢键，折合每摩尔冰有$2N_A$个氢键（N_A为阿伏加德罗常数）。冰中氢键的作用能为18.8 kJ·mol^{-1}，而冰的熔化热只有5.0 kJ·mol^{-1}。当在0℃冰融化成水时，即使熔化热全部用于破坏氢键，也只能使大约13%的氢键遭到破坏，水中仍存在着许多由氢键作用而形成的小集团$(H_2O)_n$，有人将其称之为“冰山”。温度升高使冰融化为水的过程，实际上包括两种过程：水分子不能最大程度地形成氢键使水的密度变大，水分子的热运动即热膨胀作用使水的密度减小。随着温度升高，前一过程的作用由强变弱，后一过程的作用由弱变强，在4℃时两种作用达到平衡。所以，当温度升高时，由0℃到4℃时水的密度逐渐增大，4℃时水的密度达到最大，4℃后水的密度变小。

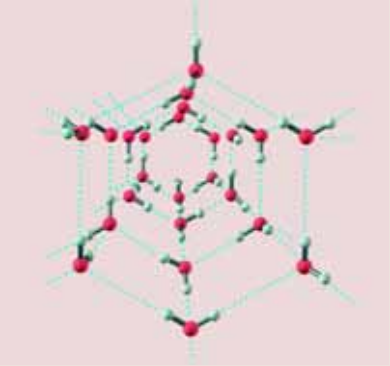
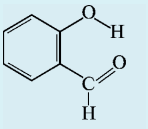


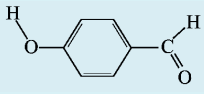
图2–4–11　冰晶体中的孔穴示意图

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

尽管人们将氢键归结为一种分子间作用力，但是氢键既可以存在于分子之间，也可以存在于分子内部的原子团之间，如邻羟基苯甲醛分子内的羟基与醛基之间就存在氢键。不难理解，当氢键存在于分子内时，它对物质性质的影响与分子间氢键对物质性质的影响是不同的。邻羟基苯甲醛存在分子内氢键，对羟基苯甲醛存在分子间氢键，因此对羟基苯甲醛的熔点、沸点分别比邻羟基苯甲醛的熔点、沸点高。



邻羟基苯甲醛
熔点：2℃
沸点：196.5℃



对羟基苯甲醛
熔点：115℃
沸点：250℃

图2-4-12　两种羟基苯甲醛的结构及其熔点、沸点

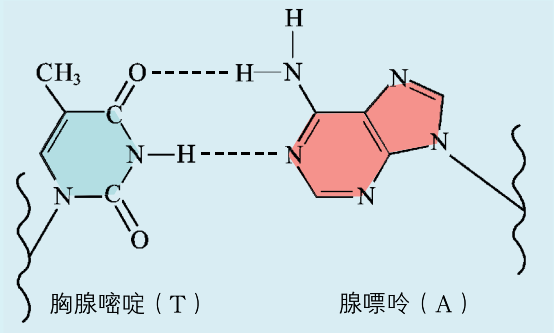
拓展视野

羊毛织品水洗后为什么会变形

大家知道，羊毛织品水洗后会变形，这是什么原因呢？羊毛纤维是蛋白质构成的，蛋白质上的氨基和羰基有机会形成氢键。羊毛在浸水和干燥过程中，会在这些氢键处纳入水和去除水，而且其变化往往是不可逆的，从而改变了原先蛋白质的构造，即原先氢键部位可能发生移动，就像纸张浸水再晒干，也会发生变形一样。

DNA双螺旋结构中的氢键

DNA分子有两条链，链内原子间以很强的共价键结合，链间则是两条链上的碱基以氢键配对（图2-4-13），许许多多的氢键将两条链连成独特的双螺旋结构，构成遗传基因复制机理的一个化学基础（图2-4-14）。



碱基之间的虚线代表氢键

图2-4-13　DNA双螺旋结构中的氢键

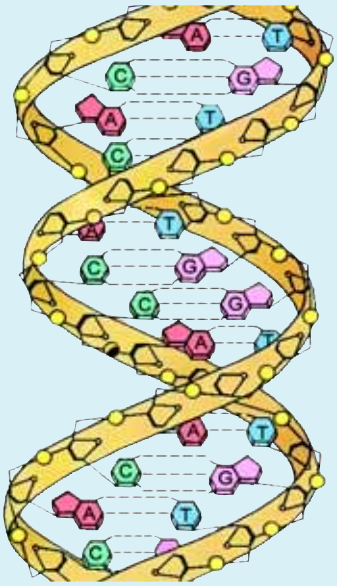


图2-4-14　DNA双螺旋结构模型

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

只要具备形成氢键的条件，物质将倾向于尽可能多地生成氢键，以最大限度地降低体系的能量。氢键的形成和破坏所对应的能量变化比较小，氢键的形成不像共价键的形成对方向的要求那么高，在物质内部分子不断运动变化的情况下氢键仍能不断地断裂和生成。因此，氢键广泛存在于自然界中。需要指出的是，对氢键本质的认识目前仍有许多问题尚不清楚，需要人们去进一步探索。

身体里的化学

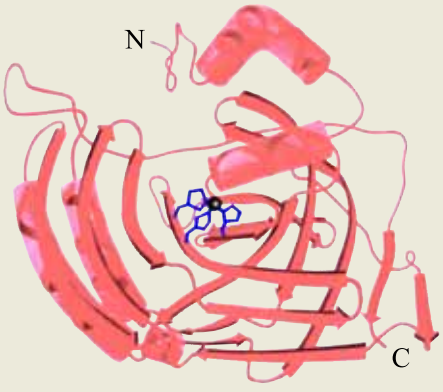
碳酸酐酶对人体清除二氧化碳的贡献

人体内代谢物中78%的二氧化碳在血液中通过碳酸酐酶催化转变为HCO_3^-后，经血液运输到肺部，HCO_3^-在肺部又通过碳酸酐酶催化转变成二氧化碳而被呼出。

$$CO_2 + H_2O \underset{\text{肺部}}{\overset{\text{血液中}}{\rightleftharpoons}} HCO_3^- + H^+$$

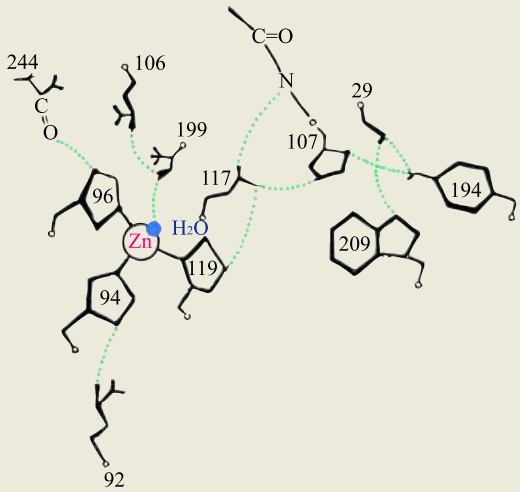
在这个反应中，碳酸酐酶催化过程涉及的水和H^+就是通过酶分子中心的氢键网络来传递的。

碳酸酐酶是迄今为止所发现的催化效率最高的酶，相对分子质量大约为30 000，其分子中只有一个Zn^{2+}，碳酸酐酶分子正是通过这个Zn^{2+}来发挥其生物功能的。碳酸酐酶最重要的生物功能就是可逆催化二氧化碳的水合作用。



（分子中的黑色球代表Zn^{2+}，酶蛋白通过配位键将Zn^{2+}固定在分子中）

图2–4–15 碳酸酐酶分子模型



（图中的绿色虚线代表氢键，数字为氨基酸残基的编号）

图2–4–16 碳酸酐酶分子活性中心的氢键网络示意图

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

精要概括

范德华力是普遍存在的一种分子间作用力，属于电性作用。这种作用力比较弱。范德华力越强，物质的熔点和沸点越高。

氢键属于一种较强的分子间作用力，既可以存在于分子之间，也可以存在于复杂分子的内部。氢键的存在使物质具有某些特殊性质。

迁移应用

1．为什么随着原子序数的增加，稀有气体的熔点和沸点都逐渐升高？

2．碘化氢的分子间能不能形成氢键？甲烷的分子间呢？为什么？

3．请运用氢键的有关知识，解释下面的事实：

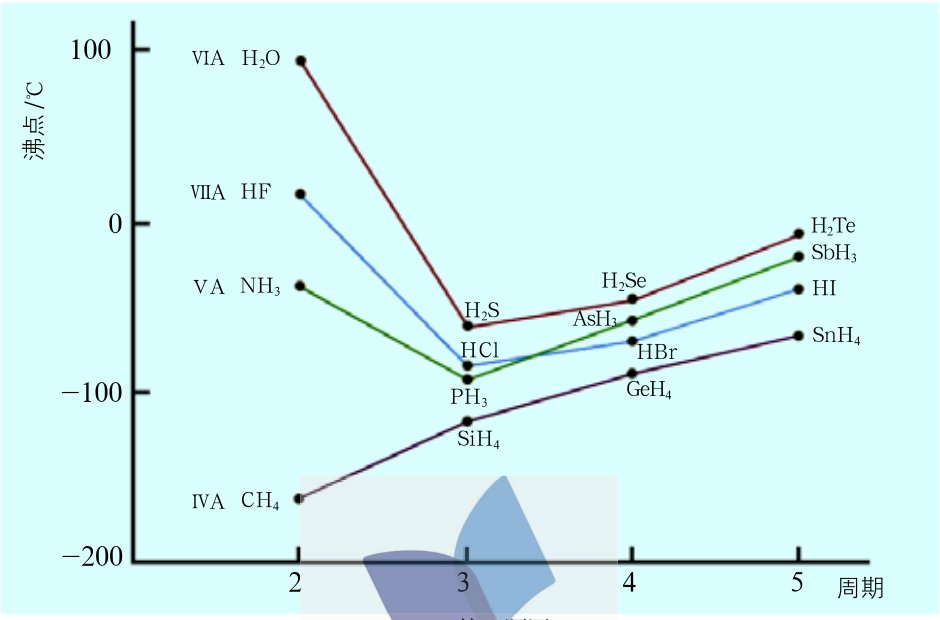
（1）水和乙醇可以以任意比例互溶；

（2）氨容易液化；

（3）液态氟化氢的化学式有时写成$(HF)_n$的形式。

4．假如水分子间没有氢键，那么你估计水的沸点、熔点以及液态水和固态水的相对密度会是怎样的？

5．请观察下图并解释：VA族、VIA族、VIIA族元素气态氢化物的沸点变化趋势为什么与IVA族元素气态氢化物的沸点变化趋势不同？



第5题图

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

本章自我评价

1．微粒间的相互作用包括多种类型，微粒通过这些作用可以形成具有不同空间构型的分子或物质。本章我们学习了微粒间的相互作用及与其相关的许多知识，如共价键、σ键、π键、极性键、非极性键、离子键、配位键、金属键、范德华力、氢键、分子空间构型、极性分子、非极性分子等，请通过图示的方式表示它们之间的相互关系，以加深对所学内容的理解。

2．能说明BF_3分子的四个原子在同一平面的理由是（　　）。

A．B—F键间键角为120°　　B．B—F键是非极性键

C．三个B—F键的键能相同　　D．三个B—F键的键长相等

3．下列分子中，所有原子都满足最外层8电子稳定结构的是（　　）。

A．光气（$COCl_2$）　　B．六氟化硫（SF_6）

C．三氟化硼（BF_3）　　D．五氯化磷（PCl_5）

4．下列各组物质的分子都是由极性键构成的极性分子的一组是（　　）。

A．CH_4和Br_2　　B．NH_3和H_2O

C．H_2S和CCl_4　　D．CO_2和HCl

5．下列各组原子序数所表示的两种元素，能形成AB_2型离子化合物的是（　　）。

A．6和8　　B．11和13

C．11和16　　D．12和17

6．下列说法中，错误的是（　　）。

A．非金属元素的两原子之间不可能形成离子键

B．非金属元素不可能形成离子化合物

C．含有非极性键的分子不一定是共价化合物

D．离子化合物一定不含有共价键

7．下列过程中，共价键被破坏的是（　　）。

A．碘升华　　B．溴蒸气被木炭吸附

C．酒精溶于水　　D．氯化氢气体溶于水

8．X、Y两元素的原子，当它们分别获得两个电子形成稀有气体元素原子的电子层结构时，X放出的能量大于Y放出的能量；Z、W两元素的原子，当它们分别失去一个电子也形成稀有气体元素原子的电子层结构时，W吸收的能量大于Z吸收的能量，则X、Y和Z、W分别形成的化合物中最有可能属于离子化合物的是（　　）。

A．Z_2X　　B．Z_2Y　　C．W_2X　　D．W_2Y

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

9．根据元素的电负性数据判断，下列物质中的化学键分别属于哪种类型。

（1）NaBr　　（2）CCl_4　　（3）N_2　　（4）Na_2O

10．通常，电负性差值较小的两种非金属元素形成化合物时，两种元素的原子通过共用电子形成共价键。已知 Cl、O、N 三种原子的价电子排布分别为：

Cl：$3s^23p^5$　　O：$2s^22p^4$　　N：$2s^22p^3$

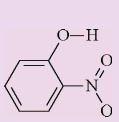
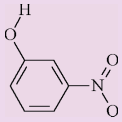
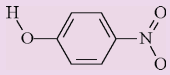
（1）如果这三种元素都能与氢元素化合，请写出形成的化合物的化学式，并判断这些化合物的分子中各有多少个共价键。

（2）这些元素和氢元素形成的化合物分子中的化学键是极性键还是非极性键？

（3）尝试分析：为什么氮气的化学性质不活泼而氯气的化学性质却非常活泼？

11．在 C_2H_6、C_3H_8、C_4H_{10} 分子中，碳原子与碳原子间的化学键键长都是 0.154 nm，键能都是 347 kJ · mol^{-1}。但是，在 C_2H_4 和 C_2H_2 分子中，碳原子与碳原子间的化学键键长分别是 0.134 nm 和 0.121 nm，键能分别是 614 kJ · mol^{-1} 和 839 kJ · mol^{-1}。根据这些事实，分析 C_2H_4 和 C_2H_2 中的碳原子的杂化轨道形式及分子的空间构型。

12．为什么邻硝基苯酚比间硝基苯酚和对硝基苯酚的熔点低（见下表）？在你所知道的化合物中，还有哪些化合物可能出现这种现象？

化合物	邻硝基苯酚	间硝基苯酚	对硝基苯酚
结构简式			
熔点/℃	45	96	114

第 12 题表

13．写出你所知道的分子具有以下形状的物质的化学式，并指出它们分子中的键角各是多少。

（1）直线形　　（2）平面三角形　　（3）三角锥形　　（4）正四面体形

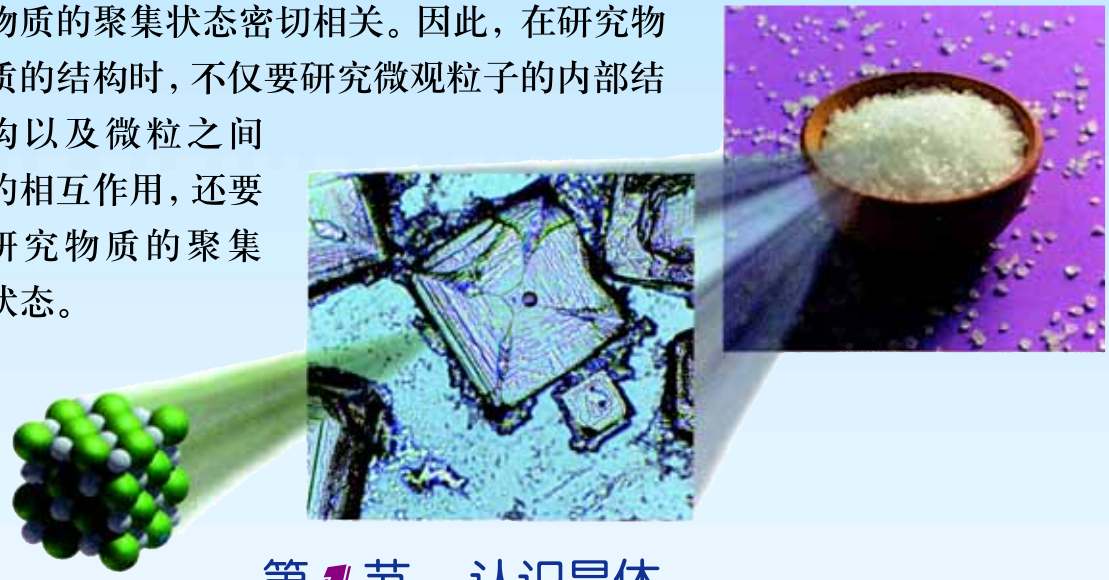
山东出版 SHANDONG PUBLISHING

第3章

物质的聚集状态与物质性质

我们知道，物质通常有三种聚集状态：气态、液态和固态，固态物质通常又分为晶体和非晶体两大类。那么，晶体和非晶体的区别何在？晶体的基本特征是什么？物质的聚集状态对物质的性质会产生什么样的影响？物质是否还存在其他聚集状态？

丰富多彩的物质是由大量微观粒子聚集而成的。物质的性质、变化和用途与物质的聚集状态密切相关。因此，在研究物质的结构时，不仅要研究微观粒子的内部结构以及微粒之间的相互作用，还要研究物质的聚集状态。



第1节　认识晶体

第2节　金属晶体与离子晶体

第3节　原子晶体与分子晶体

*第4节　几类其他聚集状态的物质

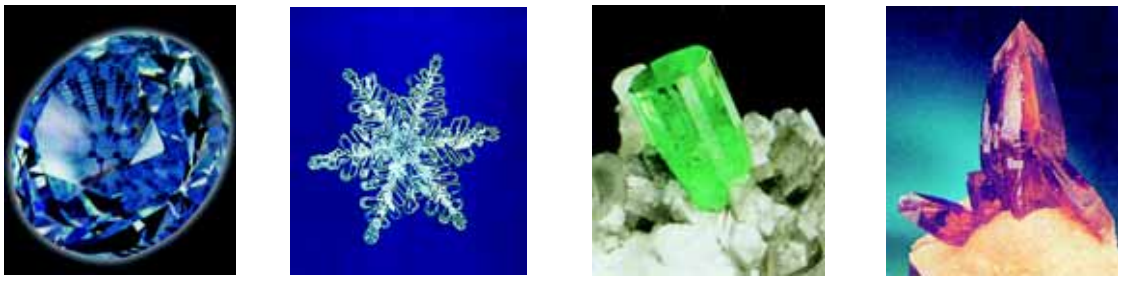
本章自我评价

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第 1 节　认识晶体

联想 · 质疑

对于晶体，你一点也不陌生，食盐、冰、金属、宝石、水晶、大部分矿石等都是晶体。那么，究竟什么样的物质才能称为晶体？晶体与玻璃、橡胶等非晶体有什么不同？晶体为什么具有明显不同于非晶体的特性？



钻石　　雪花晶体　　祖母绿　　重晶石

图 3–1–1　各种各样的晶体

一、晶体的特性

人们很早就注意到自然界里的许多物质具有规则的几何外形，并将具有多面体外形的固体称为晶体。例如，在我国汉代，人们就曾用“雪花六出”来描绘雪花晶体。实际上，具有规则的几何外形是晶体最重要的特征之一。在适宜的条件下，晶体能够自发地呈现封闭的、规则的多面体外形，这称为晶体的自范性。

晶体的另一个重要特征是在不同的方向上表现出不同的物理性质，这称为晶体的各向异性。例如，石墨在与层平行的方向上的电导率数值约为在与层垂直的方向上的电导率数值的 1 万倍。

晶体具有的规则几何外形使我们可以推测它的第三个特征，即具有特定的对称性。例如，规则的食盐晶体具有立方体外形，它既有轴对称性，也有面对称性。



图 3–1–2　石墨的层状结构模型

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

晶体的上述特征，使人们能够推测晶体内部的微粒在空间按照一定规律做周期性重复排列，只有这样，才能使晶体在生长过程中依据内部微粒的规则排列形成规则的多面体几何外形，从而具有特定的对称性，而内部微粒在各个方向上的不同排列是晶体具有各向异性的本质原因。X 射线衍射实验证明了上述推测。因此，人们把内部微粒（原子、离子或分子）在空间按一定规律做周期性重复排列构成的固体物质称为**晶体**（crystal）。

根据晶体内部微粒的种类和微粒间相互作用的不同，可以将晶体分为离子晶体、金属晶体、原子晶体和分子晶体。例如，氯化钠是由 Cl^- 和 Na^+ 通过离子键形成的，属于离子晶体；铜是由铜元素组成、以金属键为基本作用形成的，属于金属晶体；金刚石是由碳原子完全通过共价键形成的，属于原子晶体；冰是由水分子通过分子间作用力形成的，属于分子晶体。

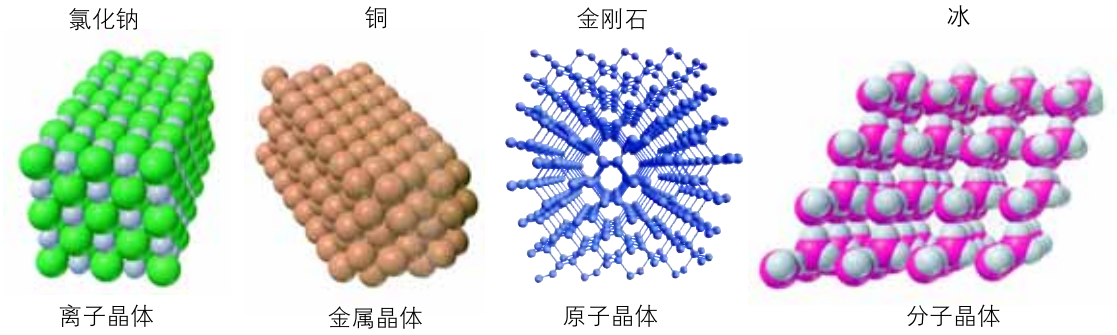


图 3-1-3　几种常见晶体类型的结构模型

人们常常利用晶体的性能制造各种材料，这些晶体材料有着十分广泛的用途。例如，某些晶体可以把机械能变成电能并具有旋光性能，遥控器、电子表、手机、声纳等都是利用晶体的这些性质来实现能量转换的；有些晶体对热特别敏感，利用由它们制作的红外夜视仪可以在伸手不见五指的黑夜观察到人、动物以及汽车、坦克等具有热辐射性能的物体，还可以辅助确定人体内病变的部位和形状。最神奇的还要数半导体晶体，现在已经能够在一块硅片上集成上亿个晶体管等电子元件，从而推动了计算机技术的迅速发展。

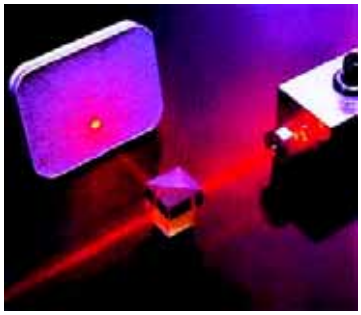


图 3-1-4　红宝石激光器

二、晶体结构的堆积模型

联想 · 质疑

你已经知道，晶体具有的规则几何外形源于组成晶体的微粒按照一定规律周期性地重复排列。那么，晶体中的微粒是如何排列的？如何认识晶体内部微粒排列的规律性？

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

X 射线衍射实验测定的结果表明，组成晶体的金属原子、离子或分子在没有其他因素（如氢键）影响时，在空间的排列大都服从紧密堆积原理。这是因为在金属晶体、离子晶体和分子晶体的结构中，金属键、离子键和分子间作用力均没有方向性，因此都趋向于使原子、离子或分子吸引尽可能多的其他原子、离子或分子分布于周围，并以密堆积的方式降低体系的能量，使晶体变得比较稳定。

化学与技术

X 射线衍射与晶体结构

1895 年，德国物理学家伦琴（W.K.Rontgen）在研究气体放电时发现了一种新的射线，由于其本质不明确而被称为 X 射线。与此同时，230 个空间群的推引工作使晶体构造的几何理论全部完成。1912 年，德国科学家劳厄（M.Laue）根据光线通过直径与波长相当的空隙会发生衍射现象这一实验事实，联想到如果 X 射线的波长相当于晶体中原子之间的距离，那么它通过晶体时也应该发生衍射现象。为了检验自己的想法，他和助手弗里德里希（W.Friedrich）、克尼平（P.Knipping）利用硫酸铜晶体（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）作为 X 射线的衍射光栅进行实验，结果正如劳厄所料，X 射线透过晶体时发生了衍射现象。这一发现不仅说明了 X 射线是一种比可见光波长短 1 000 倍的电磁波，使人们对 X 射线的认识迈出了关键的一步，而且还第一次对晶体的空间点阵假说做出了实验验证，使晶体物理学发生了质的飞跃，开创了利用 X 射线衍射测定晶体结构的先河。英国曼彻斯特维克托利亚大学的劳伦斯·布拉格（W.L.Bragg）于 1913 年用 X 射线衍射法首次测定了晶体结构(氯化钠的晶体结构)。1914 年，英国伦敦大学的亨利·布拉格(W.H.Bragg)提出了衍射强度的定义和测量方法，使 X 射线结构分析得以确立，这标志着经典晶体学发展成为现代晶体学。

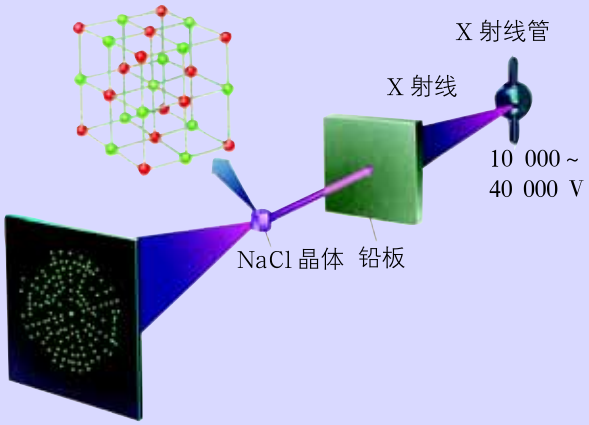


图3-1-5　X射线衍射测定晶体结构的实验

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

1. 等径圆球的密堆积

由于金属键没有方向性，每个金属原子中的电子分布基本是球对称的，所以可以把金属晶体看成是由直径相等的圆球在三维空间堆积而成的。正是由于在整个金属晶体中不停运动的“自由电子”的作用，使球状的金属原子能够紧密堆积以降低体系的能量。这样，金属晶体的结构型式可以归结为等径圆球的密堆积。

活动·探究

等径圆球的堆积方式

在日常生活中，我们常常能发现密堆积的例子，图3-1-6就是一些近似圆球的水果的密堆积。现在，取一个透明的塑料长方盒及乒乓球（或玻璃弹球）若干，如果将盒子看成是要研究的晶体，将小球看成是构成晶体的微粒，请你将小球装入盒中，思考并动手尝试：盒中的小球应该怎样排列才能使装入的小球数目最多？与同学们讨论盒中小球的排列方式。



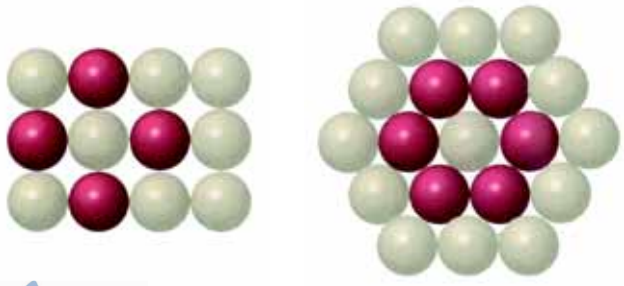
图3-1-6 水果的最密堆积

方法导引

当把小球装入盒中时，首先从一列开始堆积，然后扩展到一层、二层、三层……每完成一种型式的堆积，确定有几种可能的堆积方式、有几种紧密堆积的方式等。其次，完成第三层堆积以后，再往上堆积时，注意总结所存在的呈现周期性变化的规律性。再次，紧密堆积的方式应当使球和球有所接触，而最紧密堆积必须保证每一个球与尽可能多的其他球相接触。

等径圆球在一列上进行紧密堆积的方式只有一种，即所有的圆球都在一条直线上排列。等径圆球在平面上的堆积方式很多，图3-1-7给出球堆积层的两种模式，但在一个平面上进行最紧密堆积排列也只有一种，即只有当每个等径圆球与周围其他六个球相接触时才能做到最紧密堆积，这样形成的层称为密置层。

那么，等径圆球的密置层与密置层之间是怎样堆积排列的呢？取A、B两个由等径圆球构成的密堆积层，将B层放在A层上面时，两层平行地错开，使B层每个球的球心恰好对应于A层中相邻三个球所围成的空隙的中心，并使两层紧密接触。这样，每一个球与另一层的三个球相接触，就达到了最密堆积型式，这称为密置双层[图3-1-8(a)]。密置双层也只有一种型式。



一种常见的非密置层　　密置层

图3-1-7 球堆积层

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

在密置双层的基础上再堆积第三层C时，紧密堆积的方式将不止一种。如图3-1-8所示，若将C层堆积在标号为1的空隙之上，此时C层的圆球球心恰好与A层圆球的球心相对应，C层相当于A层，即为ABA，之后的第四、六、八…个密置层的圆球正好都与B层对应，第五、七、九…个密堆积层的圆球也都与A层对应，各层间都紧密接触，则得到称为A_3型最密堆积的堆积方式［图3-1-8(b)］，用符号“…ABAB…”表示。例如，金属镁的晶体就属于A_3型最密堆积。

若将C层堆积在标号为2的空隙之上，则A、B、C三层球的球心位置均不同，但此后第四、五、六…个密堆积层的圆球分别依次与A、B、C层的圆球相对应。这样，得到的堆积方式称为A_1型最密堆积［图3-1-8(c)］，用符号“…ABCABC…”表示。例如，金属铜的晶体就属于A_1型最密堆积。

在密堆积中，一个原子或离子周围所邻接的原子或离子的数目称为**配位数**（coordination number）。

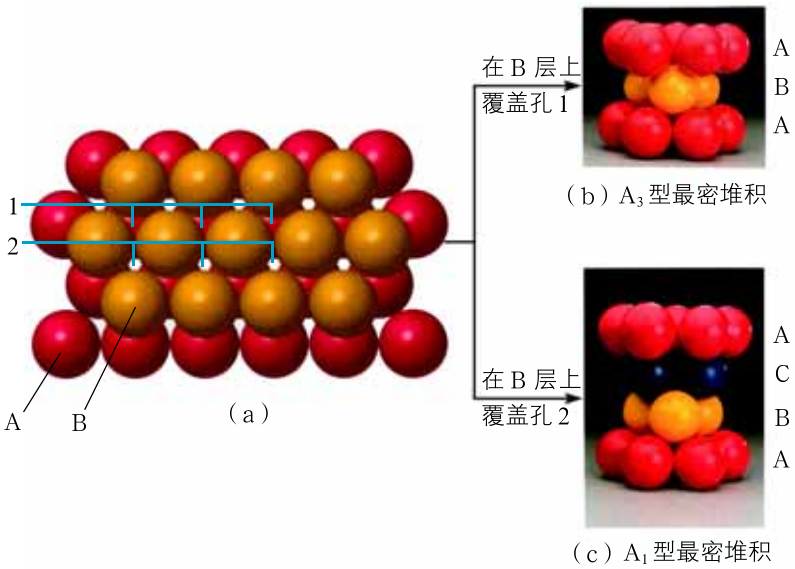


图3-1-8　球的最密堆积

2. 非等径圆球的密堆积

在由离子构成的晶体中，构成晶体的离子中的电子分布基本上也是球对称的，因此它们同样可以视为占据一定体积的圆球；而且由于离子间存在着无方向性的静电作用，每个离子周围会尽可能多地吸引带相反电荷的离子以达到降低体系能量的目的。但是，阴、阳离子的半径是不相同的，因此离子晶体可以视为不等径圆球的密堆积，即将不同半径的圆球的堆积看成是大球先按一定方式做等径圆球的密堆积，小球再填充在大球所形成的空隙中。

通常，在一些离子晶体中，阴离子的半径较大，所以将阴离子看做等径圆球进行密堆积，而阳离子有序地填在阴离子所形成的空隙之中。例如，NaCl晶体中的Cl^-按A_1型方式进行最密堆积，Na^+填在Cl^-所形成的空隙中；ZnS晶体中的S^{2-}按A_1型方式进行最密堆积，Zn^{2+}填在S^{2-}所形成的空隙中。

在分子晶体中，原子先以共价键形成分子，分子再以分子间作用力形成晶体。例如，二

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

氧化碳晶体、许多由有机化合物分子构成的晶体都是分子晶体，如图 3−1−9 所示的是苯甲酸晶体及其晶体模型。由于范德华力没有方向性和饱和性，因此分子间尽可能采取紧密堆积方式，但分子的堆积与分子的形状有关。例如，在称为干冰的二氧化碳分子晶体中，作为直线形分子的二氧化碳在空间是以 A_1 型最密堆积方式形成晶体的。

此外需要注意的是，若晶体中的微粒间以共价键结合进行堆积时（如图 3−1−10 所示的氮化硼晶体），由于共价键具有饱和性和方向性，就决定了一个原子周围的其他原子的数目不仅是很有限的，而且堆积方向也是一定的，所以这种晶体中微粒堆积不服从紧密堆积原理。

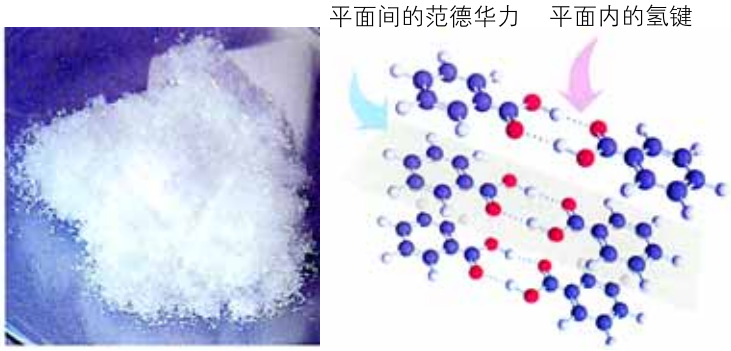


图 3−1−9　苯甲酸晶体及其晶体模型

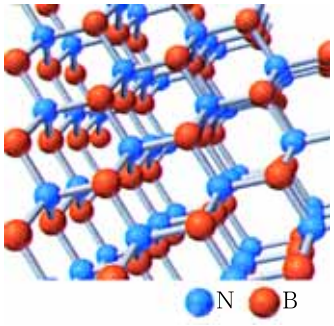


图 3−1−10　氮化硼原子晶体的结构模型

三、晶体结构的最小重复单元——晶胞

联想 · 质疑

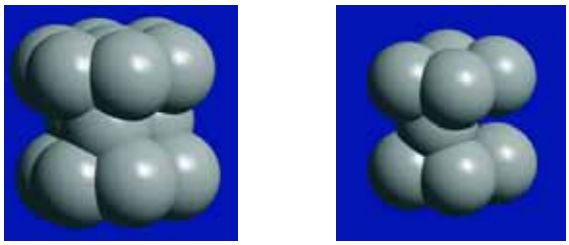
通过前面的学习你已经知道，晶体可以看成是微粒按照一定规律无限堆积而得到的，整个晶体里排列着无数个微粒。那么，如何研究晶体内部微粒的排列规律呢？

由于晶体中的微粒呈现可重复的周期性排列，因此，研究晶体结构时只需要找出其中最小的重复单元加以分析，就能知道整个晶体的结构了。这个晶体结构中最小的重复单元称为**晶胞**（crystal cell）。

晶胞都是从晶体结构中截取下来的大小、形状完全相同的平行六面体。例如，如图 3−1−11（a）所示的 A_3 型最密堆积实际上就是由三个晶胞构成的。人们称这个晶胞为六方晶胞［图 3−1−11（b）］，因此也称 A_3 型最密堆积为六方最密堆积。金属镁就是按 A_3 型最密堆积形成的。图 3−1−12 所示的是按 A_1 型最密堆积排列的金属铜晶体结构以及其中的一个晶胞。此晶胞中有 8 个原子位于顶点，6 个原子位于面心位置，因此称为面心立方晶胞。也正是基于这个原因，我们称 A_1 型密堆积为面心立方最密堆积。

将一个个晶胞上、下、前、后、左、右并置起来，就构成整个晶体结构。因此，知道了晶胞的大小和形状以及晶胞中微粒的种类、数目和微粒所处的空间位置，就可以了解整个晶体的结构了。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING



（a） （b）

图 3–1–11 A_3 型最密堆积及其六方晶胞

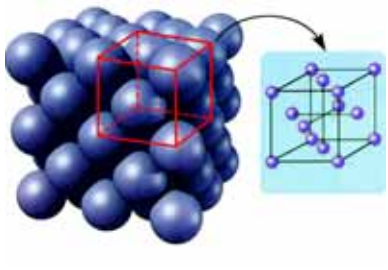


图 3–1–12 A_1 型最密堆积及其面心立方晶胞

交流 · 研讨

既然晶体是由无数个晶胞堆积形成的，晶胞内微粒的组成就能反映整个晶体的组成，那么应该如何来分析一个晶胞中的微粒数呢？

以面心立方晶胞为例，表面上看似乎有14个微粒，但考虑到此晶胞的上、下、前、后、左、右还并置着其他晶胞，所以处于顶点和面心上的微粒并不为一个晶胞所独有。通常可以用“切割法”（图3–1–13）来计算一个晶胞中实际拥有的微粒数：在面心立方晶胞中，每个顶点上的微粒应为8个晶胞共有，每个面心上的微粒应为2个晶胞共有，这样算来，实际在此晶胞中的微粒数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$。

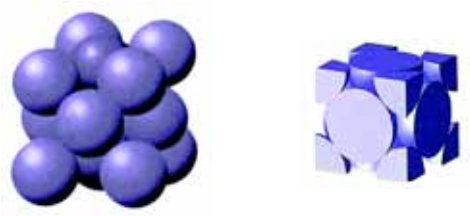


图 3–1–13 面心立方晶胞及其切割示意图

拓展视野

晶体缺陷及其应用

所谓理想晶体是指晶体中的原子、分子完全按照严格的周期性重复排列所得到的晶体，晶体中所有的晶胞都是等同的。而在实际晶体中，或多或少总会存在空位、错位、含杂质原子等缺陷，这些因素促使实际晶体偏离理想的周期性重复排列，人们将其称为晶体缺陷（图3–1–14）。例如，半导体材料单晶硅和单晶锗中就存在晶体缺陷。

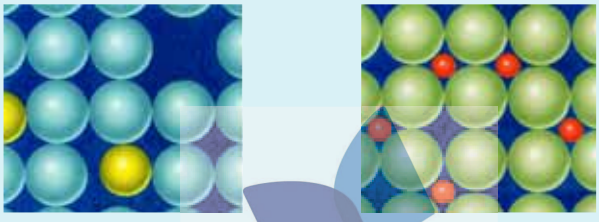


图 3–1–14 晶体缺陷示意图

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

晶体缺陷对于晶体的利用既存在不利的一面，也存在有利的一面。有的晶体材料需要人们克服晶体缺陷，更多的晶体材料则需要人们有计划、有目的地利用或制造晶体缺陷，这是因为晶体缺陷能影响晶体的性质。在晶体中有计划地制造种种缺陷，就可使晶体的性质产生各种各样的变化，如改变晶体的力学、电学、光学或磁学性质，制得性能优异的晶体材料来满足人类的需要。因此，对晶体缺陷的研究成为固体物理、固体化学和材料科学等研究领域的重要内容。例如，用做彩色电视荧光屏的蓝色荧光粉的主要原料是白色的硫化锌晶体。如果向硫化锌晶体中掺入大约0.000 1%的氯化银（AgCl），Ag^+和Cl^-将分别占据硫化锌晶体中部分Zn^{2+}和S^{2-}的位置，造成晶体缺陷，破坏了硫化锌晶体的微粒排列规律，使得缺陷周围的电子能级不同于正常位置原子周围的电子能级。这种掺杂的硫化锌晶体，因在阴极射线激发下会放出波长为450 nm的荧光，故可用做彩色电视荧光屏中的蓝色荧光粉。

精要概括

晶体是原子、离子或分子在空间按一定规律做周期性重复排列构成的固体物质。晶体所具有的规则几何外形、各向异性和对称性是其内部微粒规律性排列的外部反映。

晶体中的微粒通过相互间作用尽可能地进行紧密堆积，金属晶体和离子晶体可分别归结为等径圆球和非等径圆球的密堆积。晶体中微粒的排列具有周期性，其中最小的结构重复单元称为晶胞。

迁移应用

1．下列物质中，属于晶体的是（　　）。

A．玻璃　　B．水晶　　C．冰　　D．橡胶

2．下列关于晶体的说法中，不正确的是（　　）。

A．凡有规则外形的固体一定是晶体

B．晶胞是晶体结构的基本单元

C．晶体内部的微粒按一定规律做周期性重复排列

D．晶体尽量采取紧密堆积方式，以使其变得比较稳定

3．观察A_1、A_3两种最密堆积方式：

（1）指出A_1、A_3两种最密堆积方式的相似与不同之处。

（2）试说明金属晶体、离子晶体和分子晶体采取密堆积方式的原因。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

第 2 节　金属晶体与离子晶体

联想 · 质疑

通过上一节的学习，你已知道金属铜的晶体属于 A_1 型最密堆积，金属镁的晶体属于 A_3 型最密堆积。那么，金属铁、钠、铝、锌、金、银等的晶体各属于哪种类型的密堆积？除了 A_1 型和 A_3 型外，金属原子的密堆积还有哪些型式？

一、金属晶体

金属原子通过金属键形成的晶体称为**金属晶体**（metallic crystal）。金属键源于金属晶体中金属阳离子和“自由电子”之间的强的相互作用，而且“自由电子”为整个金属所共有，所以金属键没有饱和性和方向性，从而导致金属晶体最常见的结构型式具有堆积密度大、原子配位数高、能充分利用空间等特点。X 射线衍射实验也充分证实了这些事实。例如，Ca、Al、Cu、Ag、Au 等金属晶体属于 A_1 型最密堆积，即具有 A_1 型结构；Mg、Zn 等金属晶体属于 A_3 型最密堆积，即具有 A_3 型结构。

实际上，金属原子并非仅仅采取最密堆积型式形成晶体，还能采用其他紧密程度相对较低的密堆积型式，A_2 型密堆积就是其中最重要的一种。A_2 型密堆积也称为体心立方密堆积，因为从中可以取出体心立方晶胞，如图3–2–1所示，每个金属原子与八个最近的金属原子相接触。Li、Na、K、Ba、W 等金属晶体属于 A_2 型密堆积，即具有 A_2 型结构。

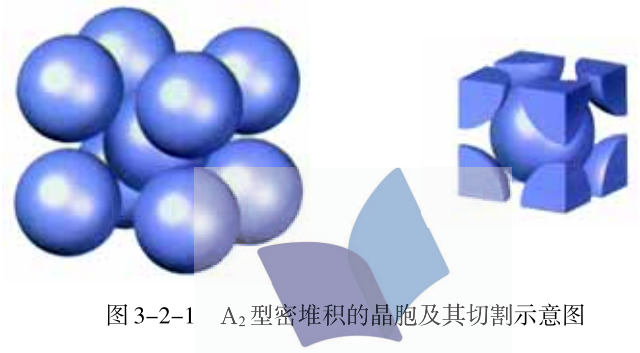
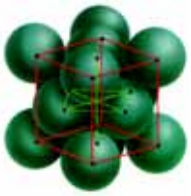
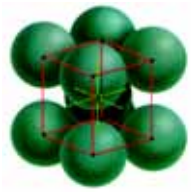
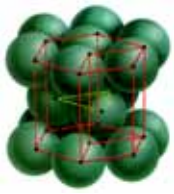


图 3–2–1　A_2 型密堆积的晶胞及其切割示意图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

表3-2-1所给出的是常见金属晶体的结构型式。

表3-2-1　　常见金属晶体的三种结构型式

三种典型结构型式	面心立方最密堆积 A_1	体心立方密堆积 A_2	六方最密堆积 A_3
常见金属	Ca，Al，Cu，Ag，Au，Pd，Pt	Li，Na，K，Ba，W，Fe	Mg，Zn，Ti
结构示意图			
配位数	12	8	12

联想·质疑

我们曾经用金属键理论解释过金属的一些共性，如不透明但具有金属光泽、具有导电性和导热性。那么，金属晶体中原子的堆积方式对金属的性质会产生怎样的影响呢？

金属键是在整个晶体的范围内起作用的，而且金属键一般较强，因此使金属键断裂比较困难。但是，由于金属晶体通常采用密堆积方式，在锻压或锤打时，密堆积层的金属原子之间比较容易产生滑动，这种滑动不会破坏密堆积的排列方式，而且在滑动过程中“自由电子”能够维系整个金属键的存在，即各层之间始终保持着金属键的作用，因此金属晶体虽然发生了形变但不致断裂。这就是金属通常具有良好的延性、展性和可塑性的原因。另一方面，金属晶体中原子的堆积方式也会影响金属的性质，如具有最密堆积结构的金属的延展性往往比其他结构的金属的延展性好。

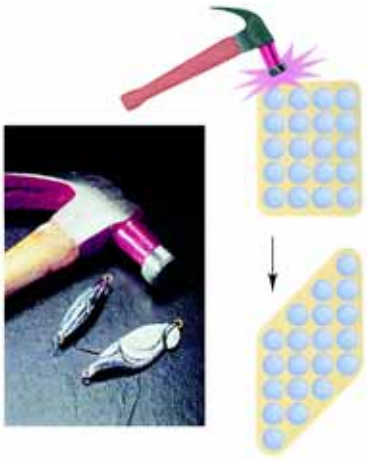


图3-2-2　金属的延展性

追根寻源

合金为什么比纯金属的性能更优越

你已经知道，金属铝很软，但如果将铝与铜、镁按一定比例混合，经高温熔融后冷却可以得到硬铝，硬度则大大提高。像这样由一种金属与另一种或几种金属或某些非金属所组成的、具有金属特性的物质叫做合金。合金一般是将各组分按一定比例熔合成均匀的液体，再经冷凝而制得的。

当两种金属元素的电负性、化学性质和原子半径相差不大时，形成的合金称为金属固溶体，如铜

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

镍合金、银金合金。这类合金的强度和硬度一般都比组成它的各成分金属的强度和硬度大，这是因为一种金属原子在其他金属原子的晶体结构中占据了一定位置，会造成金属晶体结构的变形，从而使得金属晶体在发生错位时阻力上升、形变困难，导致强度、硬度增大。

当两种金属元素的电负性或原子大小相差较大时，形成的合金称为金属化合物，如 Ag_3Al 合金、Cu_2Zn 合金。这类合金通常具有较高的熔点、较大的强度、较高的硬度和耐磨性，但塑性和韧性较低。

原子半径较小的氢、硼、碳、氮等非金属元素渗入金属晶体的间隙中，称为金属间隙化合物或金属间隙固溶体。这类合金具有很高的熔点和很高的硬度，这主要是填隙原子和金属原子之间存在共价键的缘故。

合金是极为重要的材料。例如，含铝22%的锌铝合金在250℃左右以每秒0.1%～0.01%的速度拉伸，可延伸到原来长度的10倍；钢铁暴露在空气中容易生锈，但如果在普通钢里加入约15%的铬和约0.5%的镍，它就成为耐酸的不锈钢。

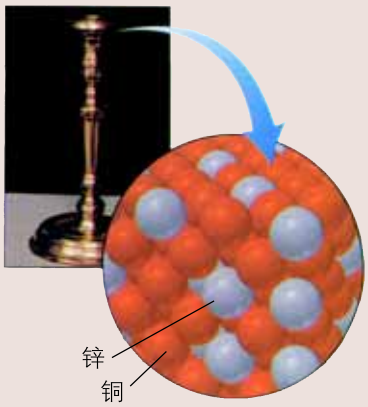


图 3–2–3　铜锌合金

二、离子晶体

联想 · 质疑

我们周围广泛存在着离子化合物。常温下，许多离子化合物都是以晶体形态存在的，如碳酸钙等。这些晶体是如何形成的？在这些晶体中，微粒又是怎样堆积的呢？

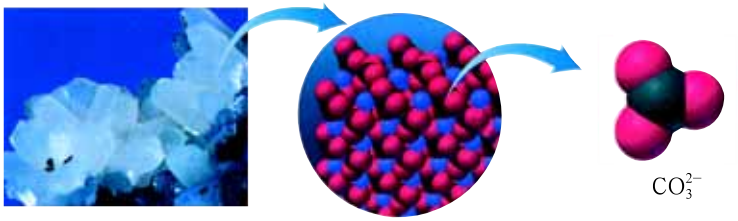


图 3–2–4　碳酸钙晶体及其微观结构

离子晶体（ionic crystal）是阴、阳离子通过离子键结合，在空间呈现有规律的排列所形成的晶体。例如，氯化钠、氯化铯、氧化镁等晶体都属于离子晶体。观察图3–2–5所示的NaCl晶体模型，由于 Na^+ 和 Cl^- 的静电作用，NaCl晶体中 Na^+ 与 Cl^- 以紧密堆积的方式尽可能地相互接近，并通过这种方式无限延伸，形成晶体。氯化钠晶体可看成是由 Cl^- 紧密堆积、Na^+ 填入6个 Cl^- 构成的空隙中形成的。这样，离子晶体中的每一个离子都会尽可

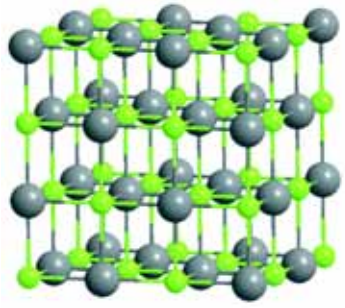


图3–2–5　NaCl晶体的微观结构

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

能多地吸引带相反电荷的离子，而且阴、阳离子总是交错排列的。以NaCl晶体为例，在带负电荷的Cl^-周围吸引着一定数量的带正电荷的Na^+；同样，在带正电荷的Na^+周围吸引着一定数量带负电荷的Cl^-。

交流·研讨

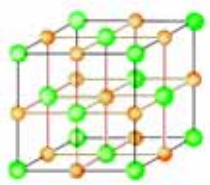
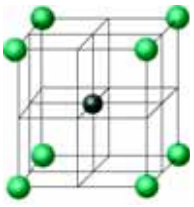
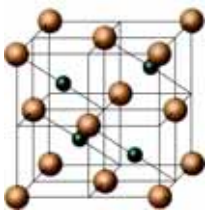
依据前面研究金属晶体结构的方法，观察NaCl晶体，发现其中的微粒排布同样具有周期性，从中截取一个面心立方结构，就得到了NaCl晶体的晶胞。

在NaCl中，每个Na^+周围分布有6个Cl^-，同样每个Cl^-周围分布有6个Na^+，那么，在一个晶胞中实际拥有的Na^+与Cl^-各是多少个？

你已知道，在面心立方晶胞中，当一个Na^+处于立方体的中心时，另有12个Na^+位于棱边上，同时有8个Cl^-位于顶点、6个Cl^-位于面心的位置。根据每个位置上的小球被切割的情况就可以计算出一个晶胞中实际拥有的离子数目为4。因此，在一个晶胞中实际拥有的Cl^-与Na^+均为4个，二者的比值为1∶1。由此可见，在离子晶体中，其实并不存在单独的“NaCl”分子，只是在整个晶体中Cl^-与Na^+的个数比为1∶1，因此，“NaCl”这一化学式表示的只是氯化钠的组成。

常见的AB型离子晶体有NaCl型、CsCl型、ZnS型等。

表3-2-2　　常见的AB型离子晶体

晶体类型	NaCl型	CsCl型	ZnS型
晶胞			
	Cl^- Na^+	Cl^- Cs^+	Zn^{2+} S^{2-}
符合类型	Li、Na、K和Rb的卤化物，AgF，MgO等	CsBr、CsI、NH_4Cl等	BeO、BeS等

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

在离子晶体中，有的含有一种阴离子和多种阳离子，如 $BaTiO_3$；有的含有一种阳离子和多种阴离子，如 $Ca_5(PO_4)_3OH$；也有的阴、阳离子的种类都不止一种，如白云母（图3–2–6）。所以，离子晶体种类多样，结构各异，性质也不相同。

离子晶体中阴、阳离子通过离子键相互结合，而离子键的强弱在一定程度上可以用离子晶体的晶格能来衡量。

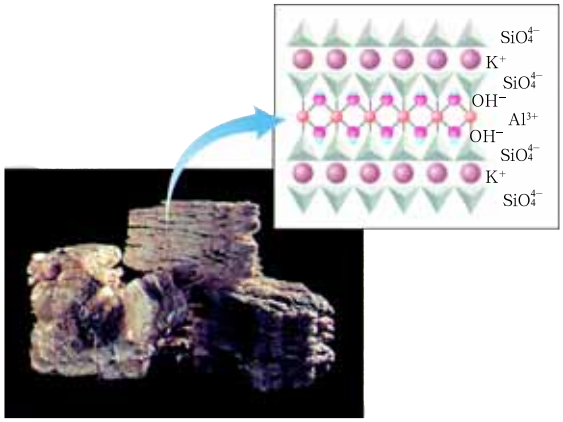


图 3–2–6　白云母及其微观结构示意图

晶格能（lattice energy）是指将 1 mol 离子晶体中的阴、阳离子完全气化而远离所吸收的能量；吸收的能量越多，晶格能越大，表示离子键越强，离子晶体越稳定。

交流 · 研讨

观察表3–2–3中的数据，分析晶格能的大小与离子晶体的熔点的关系，并讨论结构相似的离子晶体，其晶格能的大小与哪些因素有关。

表 3–2–3　　几种离子晶体的晶格能和熔点

晶体	离子间距 /pm	晶格能 /kJ · mol^{-1}	熔点 /℃
NaCl	276	787	801
NaBr	290	736	750
NaI	311	686	662
MgO	205	3 890	2 800

由表中数据可以看出，离子晶体的晶格能随着离子间距的减小而增大，因此随着阳离子或阴离子半径的减小，晶格能增大；晶格能愈大，晶体的熔点就愈高。另外，MgO 晶体的晶格能比 NaCl 晶体的晶格能大得多，原因不仅在于 Mg^{2+} 和 O^{2-} 之间的距离较小，而且由于 Mg^{2+} 和 O^{2-} 都是二价离子，而 Na^+ 和 Cl^- 都是一价离子，这说明晶格能还与阴、阳离子所带的电荷数有关。

晶格能与阴、阳离子所带电荷的乘积成正比，与阴、阳离子间的距离成反比：

$$\text{晶格能} \propto \frac{q_1 \cdot q_2}{r}$$

山东出版 SHANDONG PUBLISHING



除此之外，晶格能的大小还与离子晶体的结构型式有关。观察NaCl晶体的结构（参见图3–2–5）可以发现，每个Na^+周围有6个Cl^-，稍远一点又有12个Na^+，再远一点还有8个Cl^-……而带异性电荷的离子之间存在着相互吸引作用，带同性电荷的离子之间却存在着相互排斥作用。这就是具有不同结构型式的晶体的晶格能有所不同的本质所在。

离子晶体的结构决定着离子晶体具有一系列特性：

（1）熔点、沸点较高，而且随着离子电荷的增加、离子间距的缩短，晶格能增大，熔点升高。

（2）一般易溶于水，而难溶于非极性溶剂。

（3）固态时不导电，熔融状态或在水溶液中能导电。

精要概括

金属晶体是由按照一定规律紧密堆积的金属阳离子和“自由电子”通过金属键而构成的晶体。金属晶体的结构型式可归结为等径圆球的密堆积。金属晶体的性质不仅取决于金属键，而且与晶体中金属原子的堆积方式有关。

离子晶体是阴、阳离子通过离子键结合，在空间呈现有规律的排列所形成的晶体。离子晶体的结构型式可归结为不等径圆球的密堆积。离子晶体的性质主要由晶格能决定。

迁移应用

1．下列说法中，不正确的是（　　）。

A．金属在常温下都是固体

B．晶体中有阳离子不一定有阴离子

C．镁晶体中1个Mg^{2+}只与2个价电子存在强烈的相互作用

D．金属晶体发生形变时其内部金属离子与“自由电子”之间的相互作用仍然存在

2．碱金属和卤素形成的化合物大多具有的性质是（　　）。

①高沸点　②能溶于水　③水溶液能导电　④低熔点　⑤熔融状态不导电

A．①②③　　B．③④⑤　　C．①④⑤　　D．②③⑤

3．下列关于金属晶体和离子晶体的说法中，错误的是（　　）。

A．都可采取“紧密堆积”结构　　B．都含有离子

C．都具有较高熔点和沸点　　D．都能导电

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

4．将金属的密堆积型式、对应的晶胞及其实例进行连线。

密堆积型式	晶胞类型	实例
A_1	体心立方	Mg
A_2	六方	Cu
A_3	面心立方	K

5．金属晶体受到外力作用时易发生形变，而离子晶体容易破裂。试从结构的角度分析其中的主要原因。

6．为什么说离子晶体中不存在单个的分子？

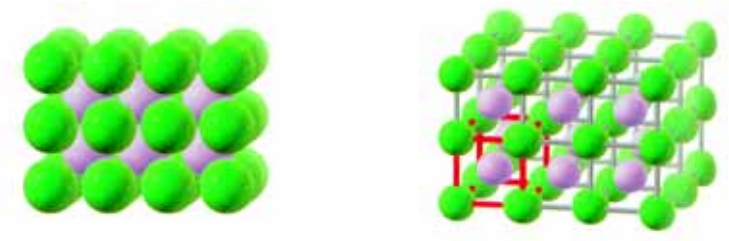
7．氧化钙在2 700℃时熔化，而氯化钠在801℃时熔化，两者的离子间距和晶体结构都类似，试解释它们的熔点为何会有如此大的差别。

8．下表给出了一些卤化钾晶体的离子间距、晶格能、熔点等数据。请根据表中的数据说明这些卤化钾晶体的离子间距、熔点与晶格能之间的关系。

卤化钾	离子间距 /pm	晶格能 /kJ · mol^{-1}	熔点 /℃
KCl	315	699	772
KBr	330	689	735
KI	353	632	680

第8题表

9．CsCl晶体可看成是Cl^-紧密堆积，Cs^+填入其中的空隙形成的。截取得到的CsCl晶胞模型如下图所示。



第9题图

（1）观察其中每个Cs^+周围有几个Cl^-，每个Cl^-周围又有几个Cs^+。

（2）计算一个晶胞中“实际”拥有的各种离子数分别是多少。

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

第 3 节　原子晶体与分子晶体

联想 · 质疑

科学研究表明，30 亿年前，在地壳下 200 km 左右的地幔中处在高温、高压岩浆中的碳元素，逐渐形成了具有正四面体结构的金刚石。火山爆发时，金刚石夹在岩浆中上升到接近地表时冷却，形成含有少量金刚石的原生矿床。金刚石具有诸多不同凡响的优良性质：熔点高（3 350℃），不导电，硬度极高。这些性质显然是由金刚石的结构决定的。那么，金刚石具有怎样的结构呢？

水晶是一种古老的宝石，晶体完好时呈六棱柱钻头形。在水晶中，原子是怎样排列的呢？



金刚石



水晶

图 3-3-1　金刚石晶体与水晶晶体

一、原子晶体

研究表明，在金刚石晶体中，碳原子以 sp^3 杂化轨道和与它紧邻的四个碳原子以共价键结合在一起形成空间网状结构，C－C 键键长为 0.154 nm，键角为 109.5°，键能为 347 $kJ \cdot mol^{-1}$。正是这种特殊的排列方式造就了金刚石晶体的独特性质。要想破坏或熔化金刚石，必须破坏其中的共价键，这需要非常大的能量，因此金刚石是一种熔点很高、硬度很大、性质十分稳定的物质。

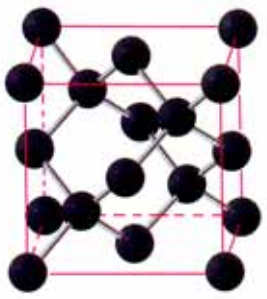


图 3-3-2　金刚石晶胞

像这样相邻原子间以共价键结合而形成的具有空间立体网状结构的晶体称为**原子晶体**（atomic crystal）。除了金刚石外，通常情况下，纯净的晶体硅（Si）、金刚砂（SiC）、水晶（SiO_2）等都属于原子晶体。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

由金刚石的晶体结构可以看出，在每个碳原子周围排列的碳原子只能有四个，这是由共价键的饱和性与方向性决定的。正是因为在中心原子周围排列的原子的数目是有限的，所以这种比较松散的排列与金属晶体和离子晶体中紧密堆积的排列有很大的不同。

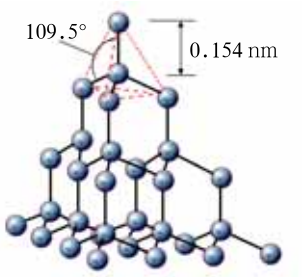


图 3-3-3　金刚石结构

若以硅原子代替金刚石晶体结构中的碳原子，便可得到晶体硅的结构；若再向晶体硅结构中的每个Si—Si键中“插入”一个氧原子，便可得到以硅氧四面体为骨架的二氧化硅晶体的结构。在二氧化硅晶体里，硅原子和氧原子交替排列，不会出现Si—Si键和O—O键，而只有Si—O键，即一个硅原子与四个氧原子形成四个共价键，每个氧原子与两个硅原子形成两个共价键，因此，二氧化硅晶体中硅原子和氧原子的个数比为1∶2。由此可见，即使在含有多种元素原子的原子晶体里也不存在单个的分子，因此有人认为，可以把整个原子晶体看成巨型分子。

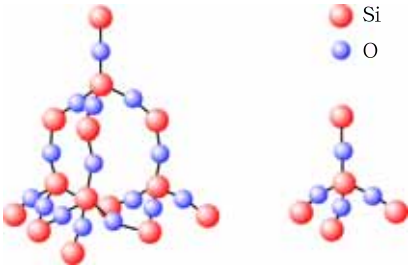


图 3-3-4　二氧化硅结构

交流 · 研讨

从表3-3-1中的数据可以看出，原子晶体大都具有较高的熔点和硬度，这是为什么？讨论表中所给出的结构相似的原子晶体的熔点差别较大的原因。

表3-3-1　　部分原子晶体的键能、熔点和硬度

晶体	键能/kJ · mol^{-1}	熔点/℃	硬度*
金刚石	(C—C) 347	3 350	10
碳化硅	(C—Si) 301	2 600	9
晶体硅	(Si—Si) 226	1 415	7

* 以金刚石的硬度为标准

在原子晶体中，各原子均以共价键相结合，只要共价键不被破坏，原子就不能自由移动。由于原子晶体熔化时必须破坏其中的共价键，而共价键的键能相对较大，破坏它们需要很高的温度，所以原子晶体具有很高的熔点。例如，水晶（SiO_2）的熔点高达1 713℃。

原子晶体熔点的高低与其内部结构密切相关：对结构相似的原子晶体来说，原子半径越小，键长越短，键能越大，晶体的熔点就越高。

碳化硅（SiC）是人工合成的无机非金属材料。对这种材料的晶体结构的测定表明，碳

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

化硅晶体的结构类似于金刚石晶体的结构，其中碳原子和硅原子的位置是交替的，所以在整个晶体中硅与碳的原子个数比为1∶1（图3-3-5）。

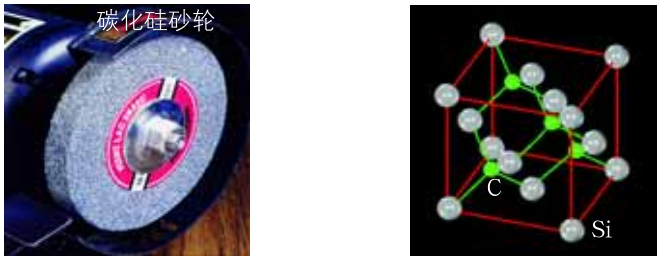


图3-3-5　碳化硅砂轮及碳化硅晶胞示意图

碳化硅硬度大，而且具有耐热性、耐氧化性和耐腐蚀性，它可用做磨料、耐火材料、电热元件等，还可用来制造机械工程中的结构件和化学工程中的密封件等。

二、分子晶体

联想·质疑

你已经知道，冰容易融化，干冰容易气化，碘晶体容易升华。那么，你知道这些晶体为什么具有上述特殊性质吗？它们的结构是怎样的呢？

研究发现，构成干冰和碘晶体的基本微粒都是分子。分子之间通过分子间作用力结合形成的晶体称为**分子晶体**（molecular crystal）。非金属单质、非金属的氢化物等无机物以及多数有机化合物形成的晶体，大都属于分子晶体。图3-3-6表示的是碘晶体及其晶胞。由图可见，碘晶体的晶胞是一个长方体，除了长方体的每个顶点上有一个碘分子外，每个面上还有一个碘分子。氯单质、溴单质的晶体结构与碘晶体的结构非常类似，只是晶胞的大小不同而已。

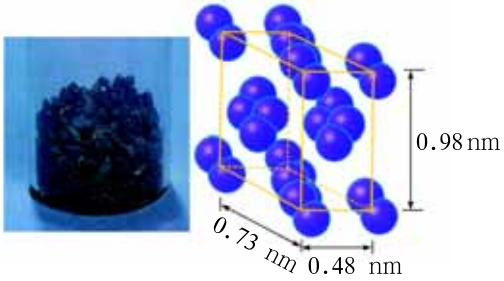


图3-3-6　碘晶体及其晶胞

常温下二氧化碳是气态的。将二氧化碳气体加压到约6.06×10^6 Pa时，就会凝结成雪花状的固态二氧化碳。固态二氧化碳升华变为气体时要吸收大量的热，在常压下升华变为气体时可使周围温度降到−78 ℃左右且不会产生液体，所以固态二氧化碳被称为“干冰”。常见的干冰呈块状或丸状。在低温实验、人工降雨等场合，常用干冰做制冷剂。

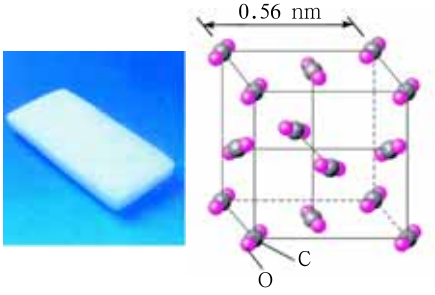


图3-3-7　干冰及其晶胞

图3-3-7表示的是干冰及其晶胞，二氧化碳分子因分子之间的相互作用，在晶胞中呈现有规律的排列。与碘晶胞的结构对比，会发现干冰的晶胞呈立方体。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

联想·质疑

常温下，液态水中水分子在不停地做无规则的运动，0℃以下水凝结为冰，其中的水分子排列由杂乱无序变得十分有序（图3–3–8）。那么，冰晶体中存在着哪几种微粒间的相互作用？这对冰晶体的结构与性质产生了怎样的影响？

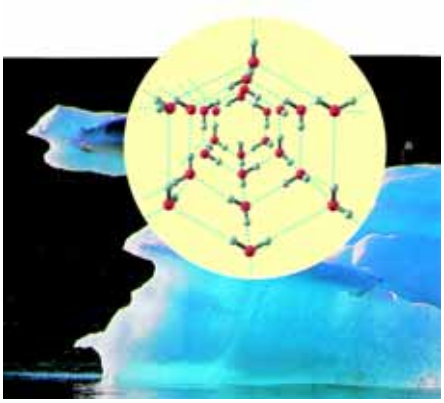


图3–3–8　冰及其微观结构

你已知道，水分子之间的相互作用除范德华力外还有氢键，冰晶体主要是水分子依靠氢键而形成的。由于氢键具有一定的方向性，中央的水分子与周围四个水分子结合，边缘的四个水分子也按照同样的规律再与其他的水分子结合。这样，每个水分子中的每个氧原子周围都有四个氢原子，氧原子与其中的两个氢原子通过共价键结合，而与属于其他水分子的另外两个氢原子靠氢键结合在一起。可以看出，在这种排列中，分子的间距比较大，有很多空隙，类似于蜂巢结构，比较松散。因此，液态水变成固态水，即水凝固成冰、雪、霜时，密度变小。

拓展视野

部分非金属元素单质的结构特点

稀有气体分子都是单原子分子，在低温下，Ne、Ar、Kr、Xe按立方最密堆积形成晶体，而He形成六方最密堆积结构。

硫黄是黄色固体。硫的同素异形体很多（如S_x分子中x=1，2，3，4，5，6，7，8，9，10，12，18等），可形成多种晶体结构。其中，S_8分子（图3–3–9）可组成常温、常压下最稳定的正交晶体硫，1个晶胞中含有16个S_8分子，熔点为112.8℃，不溶于水，微溶于乙醇和乙醚，结晶状物易溶于二硫化碳。

表3–3–2列出了磷的同素异构体的结构和一些性质。

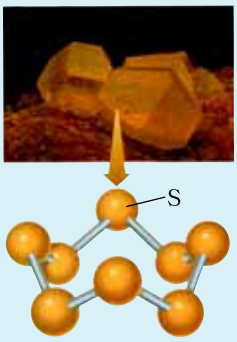


图3–3–9　硫黄晶体和硫分子结构模型

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

表 3–3–2　　磷的同素异形体——白磷和红磷的性质

物质	白磷	红磷
状态	蜡状固体	粉末状固体
颜色	白色	红色
密度 /g · cm^{-3}	1.82	2.34
毒性	剧毒	无毒
溶解性	不溶于水，易溶于二硫化碳	不溶于水，不溶于二硫化碳
着火点 /℃	40	240



图3–3–10　白磷和红磷

白磷分子（P_4）的四个原子按四面体的四个顶点排列，相互之间的夹角为60°，而红磷分子的一种结构是由许多P_4连接构成的。

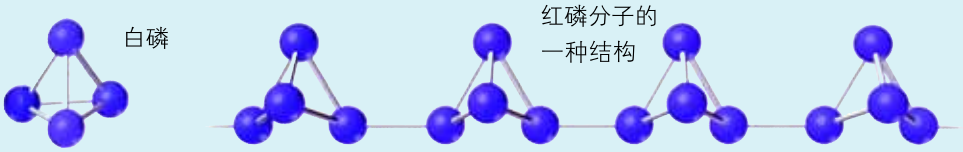


图3–3–11　磷的同素异形体的分子结构模型

交流 · 研讨

表3–3–3列出了一些分子晶体的熔点和沸点。请根据表中所列数据讨论：一般情况下，分子晶体的熔点为什么比离子晶体和原子晶体的熔点低？

表 3–3–3　　一些分子晶体的熔点和沸点

分子晶体	沸点 /℃	熔点 /℃
CF_4	−128	−183.6
CCl_4	76.7	−22.9
CBr_4	190.5	90

离子晶体和原子晶体都是通过微粒之间的化学键构成的，分子晶体则是通过分子间作用力构成的。分子晶体在熔化时，破坏的只是分子间作用力，只需要外界提供较少的能量，因此分子晶体的熔点通常较低，硬度也较小，有较强的挥发性。

对组成和结构相似、晶体中又不含氢键的物质来说，随着相对分子质量的增大，分子

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

间作用力增强，熔、沸点升高。符合此规律的物质有卤素单质、四卤化碳、稀有气体等。表3-3-4列出了部分烷烃的物理性质。随着相对分子质量的增大，在常温、常压下烷烃由气态逐渐过渡到固态。

表3-3-4　　部分烷烃的物理性质

名 称	结构简式	沸点/℃	熔点/℃	室温时的聚集状态
甲烷	CH_4	−164	−182.5	气态
正丁烷	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	−0.5	−138.4	气态
正戊烷	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	36.1	−129.7	液态
…	…	…	…	…
正癸烷	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	174	−29.7	液态
…	…	…	…	…
正十七烷	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	292	22	固态
正二十烷	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	343	36.8	固态

通过上面的讨论可知，典型的分子晶体是指有限数目的原子以共价键结合为分子后，这些分子再以分子间作用力结合形成的晶体。一般来说，分子间作用力的无方向性也使得分子在堆积时会尽可能利用空间并采取紧密堆积方式，这一点与金属晶体和离子晶体相似，但是，分子的形状、分子的极性以及分子间是否存在具有方向性的氢键等都会影响分子的堆积方式。

联想·质疑

实验测定，石墨的熔点高达3 850℃，高于金刚石的熔点，这说明石墨晶体具有原子晶体的特点；但是，石墨很软并且能导电，是非常好的润滑剂，这说明它又不同于原子晶体。那么，石墨究竟属于哪种类型的晶体呢？

研究发现，石墨的晶体具有层状结构，每个碳原子用sp^2杂化轨道与邻近的三个碳原子以共价键相结合，形成无限的六边形平面网状结构，共价键的键长为0.142 nm，键角为120°；每个碳原子还有一个与碳环平面垂直的未参与杂化的2p轨道，并含有一个未成对电子，因此能够形成遍及整个平面的大π键。正是由于电子可以在整个六边形网状平面上运动，因此石墨的大π键具有金属键的性质，这就是石墨沿层的平行方向导电性强的原因。这些网络状的平面结构以范德华力结合形成层状结构，层与层之间的



图3-3-12　石墨的结构

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

距离为0.335 nm。这样，石墨晶体中既有共价键，又有范德华力，同时还有金属键的特性。我们将这种晶体称为混合键型晶体。这种特殊的结构决定了石墨具有某些独特的性质，可用于制造电极、润滑剂、铅笔芯、原子反应堆中的中子减速剂等。

精要概括

相邻原子间以共价键相结合而形成的具有空间网状结构的晶体称为原子晶体。原子晶体中的原子以共价键相连接，因此在原子晶体中，原子不遵循紧密堆积原则。由于原子之间的共价键的键能较大，因此原子晶体的熔点和硬度都比较高。

分子间通过分子间作用力结合形成的晶体称为分子晶体。以范德华力形成的分子晶体尽可能采取紧密堆积方式。由于分子间作用力较小，因此分子晶体的熔点和硬度都比较低。

迁移应用

1．金刚石是典型的原子晶体。下列关于金刚石的说法中，错误的是（　　）。

A．晶体中不存在独立的“分子”

B．碳原子间以共价键相结合

C．是硬度最大的物质之一

D．化学性质稳定，即使在高温下也不会与氧气发生反应

2．在二氧化硅晶体中，原子未排列成“紧密堆积”结构，其原因是（　　）。

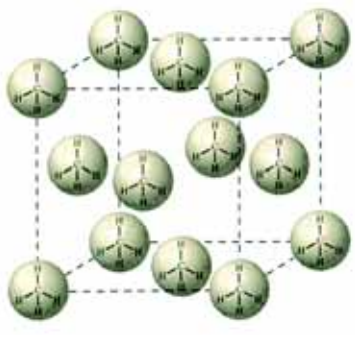
A．共价键具有饱和性　　B．共价键具有方向性

C．二氧化硅是化合物　　D．二氧化硅是由非金属元素的原子构成的

3．下列物质熔化时，不破坏化学键的是（　　）。

A．氯化钠　　B．十七烷　　C．金刚石　　D．水晶

4．右图为甲烷晶体的晶胞，每个晶胞含有几个甲烷分子？此晶体在常温、常压下不能存在的原因是什么？



第4题图

5．试解释：

（1）为什么分子晶体与原子晶体的性质有很大差别？

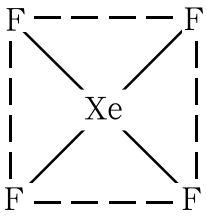
（2）二氧化硅晶体与干冰晶体决定着二氧化硅与干冰在物理性质上有何差别？

6．自从1962年英国化学家巴特列（N.Bartlett）首次合成了第一个稀有气体的化合物$XePtF_6$以来，人们又相继发现了氙的一系列化合物如XeF_2、XeF_4等。

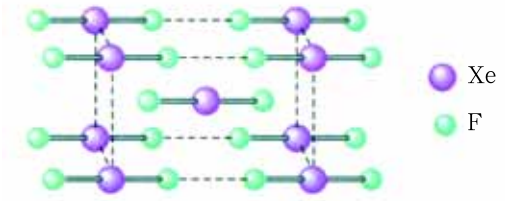
山东出版
SHANDONG PUBLISHING

（1）请根据 XeF_4 的结构示意图判断这个分子是极性分子还是非极性分子。

（2）XeF_2 晶体是一种无色晶体，它的晶胞结构如图所示。XeF_2 晶体属于哪种类型的晶体？



第6（1）题图

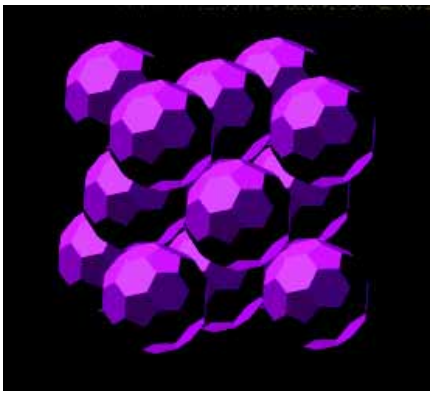


第6（2）题图

（3）请查阅有关资料，了解稀有气体化合物的发现过程，谈一谈稀有气体化合物的发现对你的启示。

7.（1）足球烯（Footballene）C_{60} 分子形成的晶体是人们发现的又一种碳的单质形态，其晶体结构如图所示，试判断其晶体类型。

（2）C_{60} 与金刚石、石墨等都是碳的_____；C_{60} 晶体与金刚石相比，_____的熔点较高，理由是_____。


第7题图

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

*第 4 节　几类其他聚集状态的物质

联想 · 质疑

对晶体你已经有所了解，那么，非晶体有些什么性质呢？物质除了固、液、气三态外，还有其他聚集状态吗？



美丽的固态物质——水晶



高脚杯中盛有液态物质



气球中充有气态物质——氢气

图 3–4–1　物质的三种聚集状态

从内部结构来看，物质的固、液、气三种聚集状态的区别基本是清晰的。对于固态物质来说，原子或分子相距很近，分子难以平动和转动，但能够在一定的位置上做不同程度的振动；对液态物质而言，分子间距离比固态中的大一些，分子间作用力也比固态中的小一些，分子的转动明显活跃，平动也有所增加，使之表现出明显的流动性；至于气态物质，分子间距离大，分子运动速度快，体系处于高度无序状态。

由此可以看出，内部结构特点的不同使得处于不同聚集状态的物质表现出不同的性质。下面介绍非晶体、液晶、纳米材料、等离子体等几类处于其他聚集状态的物质。

注：*表示本节为选讲内容。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

一、非晶体

晶体和非晶体的最大区别在于物质内部的微粒能否有序地规则排列。橡胶、玻璃、石腊、沥青等固体，其内部原子或分子的排列呈杂乱无章的分布状态，称为**非晶体**（non-crystal）。



图 3-4-2　生活中的玻璃用品

晶体之所以在合适的条件下可以自发地生成规则的几何外形，是因为其内部微粒在空间按一定规律周期性重复排列而表现出长程有序，这就是说，如果把晶体中任意一个微粒沿某个方向平移一定距离，必定能找到一个同样的微粒。而非晶体的内部微粒的排列则是长程无序和短程有序的，所以它们没有晶体所具有的对称性、各向异性和自范性。

非晶体材料也常常表现出一些优异的性能。例如，某些非晶态合金的强度和硬度比相应晶态合金的强度和硬度高5～10倍，某些非晶态合金在中性盐溶液或酸性溶液中的耐腐蚀性比不锈钢好得多；非晶态硅对阳光的吸收系数要比单晶硅大得多，单晶硅要0.2 mm厚才能有效地吸收阳光，而非晶态硅则只需要0.001 mm就足够了。

拓展视野

准晶体

中国、美国、法国和以色列等国家的学者于1984年底几乎同时在淬冷的合金中发现了一种新的被称为准晶体的物态。电子衍射实验表明准晶体的衍射斑点比较明锐，具有5次、8次、10次、12次对称轴等晶体通常所不具备的衍射图样，这说明准晶体的内部质点的排列是长程有序的，但不体现周期性重复。已知的准晶体都是金属化合物，通常至少含有三种金属，2000年发现了由铬和镱两种金属构成的准晶体。准晶体正在被开发为有用的材料，如组成为铝—铜—铁—铬的准晶体具有低摩擦系数、高硬度、低传热性等优点而被用做某些器件的镀层。目前，在自然界中还没有发现准晶体。

二、液晶

联想·质疑

电子表、电子计算器、笔记本电脑已经成为人们工作和生活中常用的物件。你知道它们显示屏上的图像是用什么方法显示出来的吗？



图 3-4-3　液晶显示屏

随着科学研究的不断深入，人们认识到所谓的固、液、气三态只是对物质存在状态的大致区分。例如，某些分子呈长棒形的有机化合物在加热熔化时，首先形成的是不透明的状态，当继续加热到

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

某一温度才会突然变得清澈透明（图 3–4–4）。这类物质在一定的温度范围内既具有液体的可流动性，又具有晶体的各向异性。于是，人们形象地称这类物质为液态晶体，简称**液晶**（liquid crystal）。

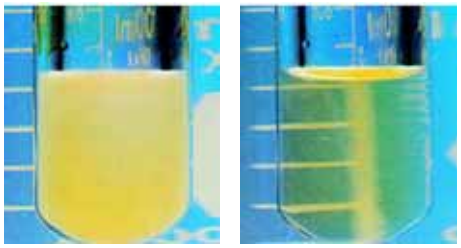


图 3–4–4　液晶物质的不同形态

液晶在折射率、磁化率、电导率等宏观性质方面之所以表现出类似晶体的各向异性，是因为其内部分子的排列沿分子长轴方向呈现出有序的排列。图 3–4–5 给出了三种常见的液晶内部分子的排列状况。

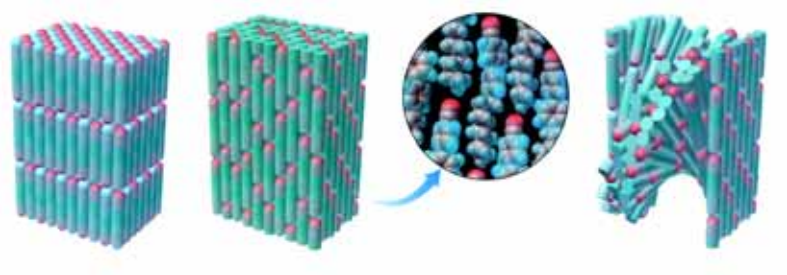


图 3–4–5　三种常见的液晶内部分子排列状况示意图

资料在线

液晶的发现

液晶的发现最早可追溯到奥地利植物学家莱尼茨尔（F.Reinitzer）在 1888 年的工作。他在研究胆甾醇苯甲酸酯结晶化合物的性质时观察到一个奇妙的现象：该化合物在145.5℃时呈现不透明的浑浊状态，继续加热到178.5℃才变成透明清亮的液体；将这种液体慢慢冷却，先出现紫蓝色，不久即自行消失，再呈现浑浊状，又出现紫蓝色，最后固化为白色晶体。第二年，德国物理学家莱曼（O.Lehmann）使用他亲自设计的偏光显微镜对这些化合物进行了研究，发现这类浑浊状态的物质外观上虽然属于液体，但在不同方向对光的折射率不同，即显示出各向异性晶体所特有的双折射性。于是，莱曼将其命名为“液态晶体”，这就是“液晶”名称的由来。

液晶问世后很长一段时间里，对它的研究主要限于实验室以满足研究者的好奇心。直到 20 世纪 60 年代，人们了解到将液晶分子聚集在一起时，其分子间相互作用很容易受温度、压力和电场影响，此后液晶的应用才变得日益广泛。现在，天然的或人工合成的液晶材料已经有几千种。液晶最重要的用途是制造液晶显示器，这种显示器在电子手表、计算器、数字仪表、计算机显示器、电视显示屏等器材中得到广泛应用。液晶显示的驱动电压低、功率小。液晶显示器与大规模集成电路、微型电池和其他微型电子元件相匹配，有力地促进了信息技术的发展。液晶的显示功能与液晶材料内部分子的排列密切相关。在施加电压时，液晶分子能够沿电场方向排列，而在移去电场之后，液晶分子又恢复到原来的状态。这就是电子手表和笔记本电脑上能够显示数字、文字或图像的原因。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

拓展视野

液晶的显示原理

如图3–4–6所示，在平行、透明的导电玻璃电极中装有经过特殊处理的、称为扭曲向列型的液晶材料，该材料在靠近前一电极处呈垂直排列，靠近后一电极处呈水平排列。在电场存在的情况下，液晶分子沿着电场方向有序排列，此时光通过垂直偏光器和液晶层，但不能穿过水平偏光器到达反光镜，所以观察者不能看见光，液晶屏幕为暗区，即数字显示区。取消电场后，液晶分子保持原有的排列，光通过垂直偏光器，沿扭曲的液晶分子层穿过水平偏光器到达反光镜，反光镜将光沿同样的路径反射并折回到观察者，使之能看见光，在液晶屏幕上为亮区，即非数字显示区。5～20 μm的液晶层对低电压的响应时间为毫秒级，因此液晶显示器很薄，而且耗电量不大。

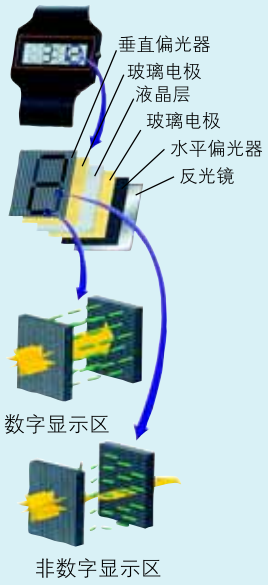


图3–4–6 液晶显示原理示意图

三、纳米材料

联想·质疑

纳米材料具有一些与传统材料明显不同的特征。例如，纳米铁材料的断裂应力约为一般铁材料的断裂应力的十几倍；气体通过纳米材料的扩散速度是通过一般材料的扩散速度的几千倍；纳米级的铜比普通的铜坚韧得多，而且硬度随颗粒尺寸的减小而增大。

作为纳米材料的物质是新的物质吗？为什么它具有如此神奇的功能呢？

纳米，实际上是一种长度单位，1 nm =10^{-9} m。这个计量单位因为太小，在日常生活中很少出现。与“大东西”——头发相比，一根普通头发就有60 000～70 000 nm粗；与“小东西”——原子相比，1 nm大约是8个氢原子排列起来的长度。**纳米材料**（nanomaterial）实际上是指三维空间尺寸至少有一维处于纳米尺度的、具有特定功能的材料。

纳米材料由直径为几个或几十个纳米的颗粒和颗粒间的界面两部分组成。纳米颗粒内部具有晶状结构，界面则为无序结构，因此纳米材料具有既不同于微观粒子又不同于宏观物体

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

的独特性质。与普通的金属、陶瓷和其他固体材料一样，纳米材料也是由原子构成的，只不过这些原子排列成了纳米量级的原子团，成为组成纳米材料的结构粒子。

通常，组成纳米材料的晶状颗粒内部的有序原子与晶粒界面的无序原子各约占原子总数的50%，从而形成与晶态、非晶态均不同的一种新的结构状态。正是由于纳米材料的粒子细化和界面原子比例较高，使得纳米材料在光、声、电、磁、热、力、化学反应等方面完全不同于由微米量级或毫米量级的结构颗粒构成的材料。例如，金的常规熔点为1 064℃，但2 nm尺寸金的熔点仅为327℃左右；由纳米粒子构成的纳米陶瓷有极高的硬度，并在低温下显示出良好的延展性；优良的金属导体在尺寸减小到几纳米时就成了绝缘体，且各种金属纳米颗粒几乎都是黑色，因此纳米金属材料可用于制作隐形飞机上的雷达吸收材料。



图3-4-7 纳米复合陶瓷材料

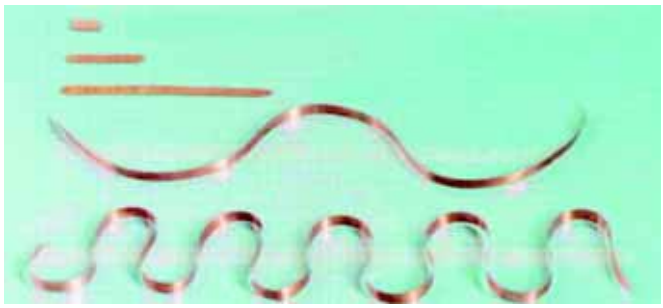


图3-4-8 纳米铜的超塑性——一小段纳米铜可以拉制成长短不同的纳米铜

纳米材料的广泛应用促进了纳米技术的发展，而纳米技术的发展将会开创一个崭新的时代。例如，人们可以制造出原子大小的微型机器，这种机器可用于消灭传染性微生物、逐个杀死癌细胞、清除血液中的血小板、修复受损细胞、吞噬有害物质、制造原子大小的超级计算机等。再如，化妆品中加入纳米颗粒可使化妆品具备防紫外线功能，在化纤布料中加少量纳米颗粒可使化纤布料防静电，等等。科学家告诉我们，纳米技术于细微处显神奇，已经悄然渗透到人们的衣、食、住、行等领域。

化学与技术

纳米技术

诺贝尔物理学奖获得者、美国科学家费曼(R.P.Feynman)在1959年的美国物理学年会上发表《底部有很大空间》的演讲中曾预言：“至少依我看来，物理学的规律不排除一个原子一个原子地制造物品的可能性。”这被公认为纳米科学技术思想的来源。1984年，德国萨尔兰大学的格莱特（H.Gleiter）在高真空的条件下将粒径为6 nm的铁粒子加压成形，烧结得到纳米量级的块状体，

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

纳米材料由此得到迅速发展。1990年，纳米技术获得了重大突破。美国科学家成功地对单个的原子进行了重排。中国科学家利用原子力显微镜（AFM）技术“刻”下了世界上字号最小的唐诗。

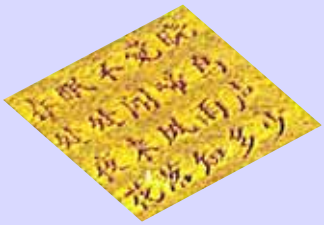


图3-4-9　利用AFM技术“刻”的唐诗

四、等离子体

联想·质疑

在一标准大气压下，冰升温至0℃时会变成水，继续升温至100℃时水就会沸腾变成水蒸气，这是人们非常熟悉的现象。但是，如果将温度升高至几千摄氏度时水蒸气又会发生什么变化呢？

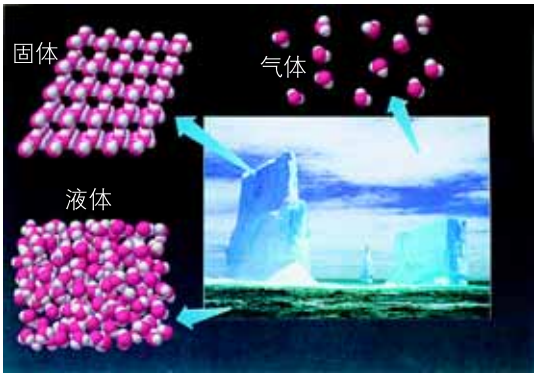


图3-4-10　水的三态

随着温度的升高，构成物质的分子或原子的热运动加剧。分子或原子之间相互碰撞不仅可能使分子分解为原子或原子团，甚至会把它们中的电子撞击出来。这样，物质就含有大量的带电微粒。像这样由大量带电微粒（离子、电子）和中性微粒（原子或分子）所组成的物质聚集体称为**等离子体**（plasma）。因为等离子体中正、负电荷数大致相等，总体来看等离子体呈准电中性。

除了高温以外，用紫外线、X射线和γ射线来照射气体，都可以使气体转变成等离子体。在我们周围，等离子体也常常存在。在日光灯和霓虹灯的灯管里，在眩目的白炽电弧甚至蜡烛的火焰里，都能找到等离子体的踪迹。另外，在地球大气的电离层里，在流星的尾部，在美丽的极光发生和大气闪光放电时，也能找到奇妙的等离子体。

山东出版 SHANDONG PUBLISHING



图 3-4-11　流星的尾部存在着等离子体

资料在线

等离子体与星际物质

科学研究表明，在茫茫无际的宇宙空间里，等离子体是普遍存在的。宇宙中大部分发光星球的内部温度和压强都很高，这些星球内部的物质几乎都以等离子体的形态存在。只有在那些昏暗的行星和分散的星际物质里才能找到固态、液态和气态的物质。

等离子体中的微粒带有电荷且能自由运动，使等离子体具有很好的导电性，加之具有很高的温度和流动性，所以等离子体用途十分广泛。例如，人们可以用等离子束来切割金属或代替手术刀进行外科手术。作为一门蓬勃发展的新兴科学，等离子体物理学在受控热核聚变、空间科学、环境科学、微电子与信息产业、材料合成与处理、国防和高新技术等诸多领域有着非常好的应用前景。

化学与技术

等离子体的应用

等离子体化学反应过程主要有以下特点：产生的温度至少比燃烧所产生的温度高 5 倍以上（高于 2 800℃），高温和高活性气氛可使化学反应进行得非常迅速，导致一些难以合成的化合物（如氮化物、碳化物和硼化物等）快速生成。

等离子体特种垃圾焚烧炉采用等离子体技术通过对空气进行电离，在 10^{-3} s 内即可达到 3 000℃～10 000℃的高温，使所有有毒物质及有毒气体快速裂解。当垃圾投入到等离子体特种垃圾焚烧炉中后，有机垃圾在等离子体中迅速脱水、热解、裂解，产生以氢气、一氧化碳和部分有机化合物为主要成分的可燃性混合气体，再经过二次燃烧达到无害化。



图 3-4-12　等离子体特种垃圾焚烧炉

运用等离子体显示技术可以制造出等离子体显示器。显示屏上排列有上千个密封的小低压气体室（一般都是氙气和氖气的混合物）。显示屏工作时，电流激发气体，使其发出肉眼看不见的紫外光，这种紫外光碰击后面玻璃上的红、绿、蓝三色荧光体，它们再发出我们在显示器上所看到的可见光。与其他显示方式相比，等离子体显示技术具有明显的优势，它显示的图像由各个独立的荧光粉像素发光组合而成，因此图像鲜艳、明亮、干净而清晰。另外，等离子体显示设备最突出的特点是超薄，1 016 mm（40 英寸）以上的完全平面大屏幕，其厚度不到 100 mm。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

精要概括

物质的聚集状态随构成物质的微粒种类、微粒间相互作用、微粒的聚集程度的不同而有所不同。不同聚集状态的物质具有不同的特性，根据这些特性可以制造出特殊的材料。

迁移应用

1．非晶体有哪些特征？它们为什么会具有这些特征？

2．液晶有哪些特征？你使用过哪些液晶制品？

3．等离子体具有哪些重要的性质和用途？

4．纳米技术是20世纪80年代末、90年代初才逐步发展起来的高新技术，由于它具有创造新生产工艺和新产品的巨大潜能，因而有可能在新世纪掀起一场新的产业革命。请你查阅资料，了解纳米技术的发展状况，以“纳米技术与未来生活”为题写一篇小论文。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

本章自我评价

1．请你以晶体为例对本章的学习进行评价。

2．以下晶体中，通过极性共价键形成的原子晶体是（　　）。

A．金刚石晶体　　B．氯化钠晶体

C．二氧化硅晶体　　D．干冰晶体

3．当下列物质以晶体形式存在时，其所属晶体类型和所含化学键类型分别相同的是（　　）。

A．氯化钠和氯化氢　　B．二氧化碳和二氧化硅

C．四氯化碳和四氯化硅　　D．单质铁和单质碘

4．关于晶体与化学键关系的下列说法中，正确的是（　　）。

A．离子晶体中一定存在共价键

B．原子晶体中可能存在离子键

C．金属晶体中含有离子，但却不存在离子键

D．分子晶体中一定存在共价键

5．下列说法中，正确的是（　　）。

A．冰融化时，分子中氢氧键发生断裂

B．原子晶体中共价键越强，晶体的熔点和沸点越高

C．分子晶体中共价键键能越大，该分子晶体的熔点和沸点一定也越高

D．分子晶体中分子间作用力越大，该物质越稳定

6．下列物质的晶体，按其熔点由高到低的排列顺序正确的是（　　）。

A．NaCl，SiO_2，CO_2　　B．NaCl，CO_2，SiO_2

C．CO_2，NaCl，SiO_2　　D．SiO_2，NaCl，CO_2

7．如何判断一种晶体属于金属晶体还是离子晶体？

8．现在人们已经有多种方法来测定阿伏加德罗常数，X射线衍射法就是其中的一种。通过对金晶体的X射线衍射图像的分析，可以得出金晶体的晶胞属于立方面心晶胞。若金原子的半径为 1.44×10^{-10} m，金的密度为 19.32 $g \cdot cm^{-3}$，金的摩尔质量为 197 $g \cdot mol^{-1}$，试通过这些数据计算阿伏加德罗常数的数值。

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

附　录

1. 一些常用的物理常数

光速（真空中）	c	$2.997\,924\,58 \times 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$
电子的质量	m_e	$9.109\,381\,88 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
普朗克常数	h	$6.626\,068\,76 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$
阿伏加德罗	N_A	$6.022\,141\,99 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$

一些长度的单位换算：

$1\ \mu\mathrm{m}=10^{-6}\ \mathrm{m}$　　$1\ \mathrm{nm}=10^{-9}\ \mathrm{m}$　　$1\ \mathrm{pm}=10^{-12}\ \mathrm{m}$

2. 某些共价键的键能

化学键	键 能 /kJ · mol⁻¹	化学键	键 能 /kJ · mol⁻¹	化学键	键 能 /kJ · mol⁻¹	化学键	键 能 /kJ · mol⁻¹
H–H	436	H–F	565	H–Cl	431	H–Br	363
H–I	297	C–H	413	C–C	347	C–Si	301
C–N	305	C–O	358	C–P	264	C–S	259
C–F	453	C–Cl	339	C–Br	276	C–I	216
N–H	391	N–N	160	N–P	209	N–O	201
N–F	272	N–Cl	200	N–Br	243	N–I	159
O–H	467	O–P	351	O–S	265	O–F	190
O–Cl	203	Si–H	323	Si–Si	226	Si–O	368
Si–S	226	Si–F	565	Si–Cl	381	Si–Br	213
P–H	320	P–Si	310	P–P	200	P–F	490
P–Cl	331	P–Br	272	P–I	184	S–H	347
S–S	266	S–F	327	S–Cl	271	S–Br	218
S–I	170	F–F	159	Cl–Cl	243	Br–Br	193
I–I	151	C=C	614	C=N	615	C=O	745
N=N	418	N=O	607	O=O	498	(CO_2 中的 C=O 为 799)	
C≡C	839	C≡N	891	N≡N	945		

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

3. 某些共价键的键长

化学键	键 长 /pm	化学键	键 长 /pm	化学键	键 长 /pm	化学键	键 长 /pm
H—H	74	H—F	92	H—Cl	127	H—Br	141
H—I	161	C—H	109	C—C	154	C—Si	186
C—N	147	C—O	143	C—P	187	C—S	181
C—F	133	C—Cl	177	C—Br	194	C—I	213
N—H	101	N—N	146	N—P	177	N—O	144
N—F	139	N—Cl	191	N—Br	214	N—I	222
O—H	101	O—P	160	O—S	151	O—F	142
O—Cl	164	O—Br	172	O—I	194	Si—H	148
Si—Si	234	Si—O	161	Si—S	210	Si—F	156
Si—Cl	204	Si—Br	216	Si—I	240	P—H	142
P—Si	227	P—P	221	P—F	156	P—Br	222
P—I	243	S—H	134	S—F	158	S—Cl	201
S—Br	225	S—I	234	F—F	143	Cl—Cl	199
Br—Br	228	I—I	266	C=C	134	C=N	127
C=O	123	N=N	122	N=O	120	O=O	121
C≡C	121	C≡N	115	N≡N	110		

4. 各章节主要术语的中英文对照

术　语	英　文	章－节－页
原子轨道	atomic orbital	1 1 5
泡利不相容原理	Pauli exclusion principle	1 2 11
洪特规则	Hund's rule	1 2 12
价电子	valence electron	1 2 13
电离能	ionization energy	1 3 22
电负性	electronegativity	1 3 25
共价键	covalent bond	2 1 32
σ键	sigma bond	2 1 33

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

术　语	英　文	章	节	页
π键	pi bond	2	1	33
非极性键	non-polar bond	2	1	35
极性键	polar bond	2	1	35
键能	bond energy	2	1	36
键长	bond length	2	1	37
键角	bond angle	2	1	37
杂化轨道	hybrid orbital	2	2	41
手性	chirality	2	2	46
极性分子	polar molecule	2	2	47
非极性分子	non-polar molecule	2	2	47
离子键	ionic bond	2	3	50
配位键	coordination bond	2	3	53
配合物	coordination compound	2	3	54
金属键	metallic bond	2	3	56
范德华力	van der Waals force	2	4	59
氢键	hydrogen bond	2	4	62
晶体	crystal	3	1	71
配位数	coordination number	3	1	74
晶胞	crystal cell	3	1	75
金属晶体	metallic crystal	3	2	78
离子晶体	ionic crystal	3	2	80
晶格能	lattice energy	3	2	82
原子晶体	atomic crystal	3	3	85
分子晶体	molecular crystal	3	3	87
非晶体	non-crystal	3	4	94
液晶	liquid crystal	3	4	95
纳米材料	nanomaterial	3	4	96
等离子体	plasma	3	4	98

山东出版
SHANDONG PUBLISHING

元 素 周 期 表

周期 \ 族	I A 1	II A 2	III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	I B 11	II B 12	III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	0 18	电子层	0 族电子数
1	1 H 氢 $1s^1$ 1.008																	2 He 氦 $1s^2$ 4.003	K	2
2	3 Li 锂 $2s^1$ 6.941	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012											5 B 硼 $2s^22p^1$ 10.81	6 C 碳 $2s^22p^2$ 12.01	7 N 氮 $2s^22p^3$ 14.01	8 O 氧 $2s^22p^4$ 16.00	9 F 氟 $2s^22p^5$ 19.00	10 Ne 氖 $2s^22p^6$ 20.18	L K	8 2
3	11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31											13 Al 铝 $3s^23p^1$ 26.98	14 Si 硅 $3s^23p^2$ 28.09	15 P 磷 $3s^23p^3$ 30.97	16 S 硫 $3s^23p^4$ 32.06	17 Cl 氯 $3s^23p^5$ 35.45	18 Ar 氩 $3s^23p^6$ 39.95	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08	21 Sc 钪 $3d^14s^2$ 44.96	22 Ti 钛 $3d^24s^2$ 47.87	23 V 钒 $3d^34s^2$ 50.94	24 Cr 铬 $3d^54s^1$ 52.00	25 Mn 锰 $3d^54s^2$ 54.94	26 Fe 铁 $3d^64s^2$ 55.85	27 Co 钴 $3d^74s^2$ 58.93	28 Ni 镍 $3d^84s^2$ 58.69	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.41	31 Ga 镓 $4s^24p^1$ 69.72	32 Ge 锗 $4s^24p^2$ 72.64	33 As 砷 $4s^24p^3$ 74.92	34 Se 硒 $4s^24p^4$ 78.96	35 Br 溴 $4s^24p^5$ 79.90	36 Kr 氪 $4s^24p^6$ 83.80	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62	39 Y 钇 $4d^15s^2$ 88.91	40 Zr 锆 $4d^25s^2$ 91.22	41 Nb 铌 $4d^45s^1$ 92.91	42 Mo 钼 $4d^55s^1$ 95.94	43 Tc 锝 $4d^55s^2$ 〔98〕	44 Ru 钌 $4d^75s^1$ 101.1	45 Rh 铑 $4d^85s^1$ 102.9	46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.4	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4	49 In 铟 $5s^25p^1$ 114.8	50 Sn 锡 $5s^25p^2$ 118.7	51 Sb 锑 $5s^25p^3$ 121.8	52 Te 碲 $5s^25p^4$ 127.6	53 I 碘 $5s^25p^5$ 126.9	54 Xe 氙 $5s^25p^6$ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3	57~71 La~Lu 镧 系	72 Hf 铪 $5d^26s^2$ 178.5	73 Ta 钽 $5d^36s^2$ 180.9	74 W 钨 $5d^46s^2$ 183.8	75 Re 铼 $5d^56s^2$ 186.2	76 Os 锇 $5d^66s^2$ 190.2	77 Ir 铱 $5d^76s^2$ 192.2	78 Pt 铂 $5d^96s^1$ 195.1	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6	81 Tl 铊 $6s^26p^1$ 204.4	82 Pb 铅 $6s^26p^2$ 207.2	83 Bi 铋 $6s^26p^3$ 209.0	84 Po 钋 $6s^26p^4$ 〔209〕	85 At 砹 $6s^26p^5$ 〔210〕	86 Rn 氡 $6s^26p^6$ 〔222〕	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 $7s^1$ 〔223〕	88 Ra 镭 $7s^2$ 〔226〕	89~103 Ac~Lr 锕 系	104 Rf 𨧀 * $(6d^27s^2)$ 〔261〕	105 Db 𨨏 * $(6d^37s^2)$ 〔262〕	106 Sg 𨭆 * 〔266〕	107 Bh 𨨈 * 〔264〕	108 Hs 𨨐 * 〔277〕	109 Mt 鿏 * 〔268〕	110 Uun * 〔281〕	111 Uuu * 〔272〕	112 Uub * 〔285〕								

原子序数 — 92 U — 元素符号，红色指放射性元素

元素名称，注 * 的是人造元素 — 铀

$5f^36d^17s^2$ — 价电子排布，括号指可能的电子排布

238.0 — 相对原子质量（加括号的数据为该放射性元素半衰期最长同位素的质量数）

非金属　　金　属　　过渡元素

镧系	57 La 镧 $5d^16s^2$ 138.9	58 Ce 铈 $4f^15d^16s^2$ 140.1	59 Pr 镨 $4f^36s^2$ 140.9	60 Nd 钕 $4f^46s^2$ 144.2	61 Pm 钷 $4f^56s^2$ 〔145〕	62 Sm 钐 $4f^66s^2$ 150.4	63 Eu 铕 $4f^76s^2$ 152.0	64 Gd 钆 $4f^75d^16s^2$ 157.3	65 Tb 铽 $4f^96s^2$ 158.9	66 Dy 镝 $4f^{10}6s^2$ 162.5	67 Ho 钬 $4f^{11}6s^2$ 164.9	68 Er 铒 $4f^{12}6s^2$ 167.3	69 Tm 铥 $4f^{13}6s^2$ 168.9	70 Yb 镱 $4f^{14}6s^2$ 173.0	71 Lu 镥 $4f^{14}5d^16s^2$ 175.0
锕系	89 Ac 锕 $6d^17s^2$ 〔227〕	90 Th 钍 $6d^27s^2$ 232.0	91 Pa 镤 $5f^26d^17s^2$ 231.0	92 U 铀 $5f^36d^17s^2$ 238.0	93 Np 镎 $5f^46d^17s^2$ 〔237〕	94 Pu 钚 $5f^67s^2$ 〔244〕	95 Am 镅 * $5f^77s^2$ 〔243〕	96 Cm 锔 * $5f^76d^17s^2$ 〔247〕	97 Bk 锫 * $5f^97s^2$ 〔247〕	98 Cf 锎 * $5f^{10}7s^2$ 〔251〕	99 Es 锿 * $5f^{11}7s^2$ 〔252〕	100 Fm 镄 * $5f^{12}7s^2$ 〔257〕	101 Md 钔 * $(5f^{13}7s^2)$ 〔258〕	102 No 锘 * $(5f^{14}7s^2)$ 〔259〕	103 Lr 铹 * $(5f^{14}6d^17s^2)$ 〔262〕

注：相对原子质量录自2001年国际原子量表，并全部取4位有效数字。

山东出版 SHANDONG PUBLISHING

后　记

《“新世纪”普通高中化学课程标准实验教科书》是教育部审定通过的实验教材，共8册，分别对应高中化学的8个模块，供高中学段的学生使用；本册为《物质结构与性质（选修）》，供选修本模块的学生使用。

这套教材的编写坚持以《基础教育课程改革指导纲要》的精神为指导，努力贯彻《普通高中化学课程标准（实验稿）》的要求，充分体现普通高中化学各课程模块的功能定位和风格特点，综合反映学生发展、社会发展和学科发展对普通高中化学教材在基础性、时代性、选择性方面的要求，遵循科学教育的规律，倡导积极主动的多样化学习方式和科学有效的学习策略，培养学生的创新精神和实践能力，在义务教育的基础上为进一步提高学生的科学素养构建新的发展平台。

这套教材由北京师范大学国家基础教育课程标准实验教材编委会组织编写。参加编写的人员有国家基础教育化学课程标准研制组负责人及其核心成员，著名高校化学学科专家，重点中学的特级教师和中青年骨干教师，以及化学教学研究人员。全套教材由普通高中化学课程标准研制组负责人、北京师范大学王磊教授，北京师范大学陈光巨教授任主编，中国科学院资深院士、北京大学徐光宪教授任总顾问。本册教材主编为陈光巨、王磊和王明召，参加编写的有陈光巨、李宗和、王磊、王明召、赵河林、王京、齐红涛、刘尧、何绍仁、罗滨。

经过实验区的教学实践后，教材编写组广泛征询实验区的意见和建议，分别于2006年、2007年和2011年对教材进行了三次修改，在保持原有教材特点的基础上进一步凝练了核心知识、突出了学习重点。参加第三次教材修订的有陈光巨、王磊、王明召、李宗和、齐红涛、赵河林。

这套教材的编写得到了教育部基础教育司、基础教育课程发展中心的关心和指导。山东科学技术出版社对这套教材的出版极为重视，在人力、物力等方面给予了大力支持。编辑刘宗寅、郑淑娟为教材的编写工作付出了辛勤的努力。在此，向所有关心和支持这套教材编写、出版、发行的单位和同志致以诚挚的谢意！

这套教材中的部分图片引自有关图书资料，特向这些图片的制作者和图书的出版者表示感谢。由于多种原因事先无法与某些图片的制作者和有关图书的出版者联系，特向他们表示歉意。

由于时间仓促，书中难免有疏漏之处，恳请广大师生和教学研究人员提出宝贵意见，以便使其不断完善。

北师大“新世纪”普通高中化学课程标准实验教材编写组

2011年2月

山东出版
SHANDONG PUBLISHING